

129
3-3-2000

**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ ΦΥΤΙΚΗΣ ΚΑΙ ΖΩΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ**

**Υπολειμματικότητα
atrazine και alachlor στο έδαφος**

ΚΑΝΝΑ ΠΑΝΑΓΙΩΤΑ

**Πτυχιακή διατριβή που υποβλήθηκε στο τμήμα Γεωπονίας Φυτικής
και Ζωικής Παραγωγής ως μερική υποχρέωση για τη λήψη του
πτυχίου του Γεωπόνου**

ΒΟΛΟΣ 2000



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗΣ & ΠΛΗΡΟΦΟΡΗΣΗΣ
ΕΙΔΙΚΗ ΣΥΛΛΟΓΗ «ΓΚΡΙΖΑ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ»**

Αριθ. Εισ.: 132/1
Ημερ. Εισ.: 18-09-2003
Δωρεά: _____
Ταξιθετικός Κωδικός: ΠΤ – ΓΦΖΠ
2000
KAN

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ



004000070271

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ ΦΥΤΙΚΗΣ ΚΑΙ ΖΩΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ

Πτυχιακή διατριβή

Υπολειμματικότητα
atrazine και alachlor στο έδαφος

ΚΑΝΝΑ ΠΑΝΑΓΙΩΤΑ

Εξεταστική επιτροπή

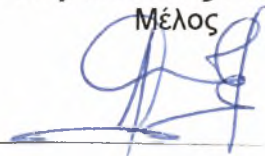
Λόλας Π.Χ.
Επιβλέπων



Μήτσιος Ι.Κ.
Μέλος



Τσιρόπουλος Ν.Γ.
Μέλος



ΒΟΛΟΣ 2000

στους γονείς μου

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Για την παρούσα εργασία αισθάνομαι καταρχήν την υποχρέωση να ευχαριστήσω θερμά τον Καθηγητή κ. Πέτρο Χ. Λόλα, επιβλέποντα Καθηγητή, ο οποίος με καθοδήγησε αδιάκοπα από την πρώτη στιγμή, που μου ανέθεσε το θέμα, και του οποίου οι πολύτιμες υποδείξεις, διορθώσεις και συμβουλές συνετέλεσαν ουσιαστικά στην ολοκλήρωση αυτής της εργασίας.

Θερμές ευχαριστίες θα ήθελα να εκφράσω επίσης στον Λέκτορα κ. Ν.Γ.Τσιρόπουλο τόσο για την επιστημονική υποστήριξη και διάθεση του Εργαστηρίου Εφαρμοσμένων Βιολογικών & Χημικών Επιστημών του Γενικού Τμήματος του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας, του απαραίτητου για τις αναλύσεις, όσο και για το συνεχές ενδιαφέρον και τις χρήσιμες διορθώσεις του ως μέλους της εξεταστικής επιτροπής. Ανάλογες ευχαριστίες εκφράζονται και στον Καθηγητή κ. Ι.Κ.Μήτσιο, για τις διορθώσεις του, ως μέλους της εξεταστικής επιτροπής, καθώς και για την διάθεση του Εργαστηρίου Εδαφολογίας του Τμήματος Γεωπονίας, όπου έγιναν οι εδαφολογικές αναλύσεις.

Ιδιαίτερα θα ήθελα να ευχαριστήσω τον υποψήφιο Διδάκτορα κ. Βασίλη Ράπτη, χωρίς την διαρκή και ουσιαστική βοήθεια του οποίου δεν θα μπορούσα να ολοκληρώσω αυτή την εργασία. Ακόμα ευχαριστώ και όλο το προσωπικό του Εργαστηρίου Ζιζανιολογίας.

Τέλος ένα μεγάλο ευχαριστώ για την ολοκλήρωση αυτής της εργασίας οφείλω στην οικογένειά μου, την συμφοιτήριά μου Τριανταφύλλου Ευθαλία καθώς και σε όλους τους φίλους μου για την υπομονή και ηθική συμπαράσταση τους.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	1
2. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	2
3.1 Γενικά.....	5
3.2 Συμπεριφορά στο έδαφος	9
3.2.1 Φυσικές και χημικές ιδιότητες ζιζανιοκτόνων	10
3.2.2 Διεργασίες διάσπασης –αποσύνθεσης ζιζανιοκτόνων.....	11
3.2.3 Διεργασίες μετακίνησης ζιζανιοκτόνων στο έδαφος.....	13
3.3 Γεωργική και οικολογική σημασία	15
4. ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑΣ.....	18
4.1 atrazine	18
4.1.1 Αποδόμηση	18
4.1.2 Υπολειμματικότητα	20
4.2 alachlor	22
4.2.1 Αποδόμηση	22
4.2.2 Υπολειμματικότητα	24
5. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ.....	26
5.1 Ζιζανιοκτόνα.....	26
5.2 Εφαρμογή	26
5.3 Δειγματοληψία και μεταχείριση δειγμάτων	29
5.4 Μέθοδος εκχύλισης.....	29
5.5 Χρωματογραφική ανάλυση.....	30
5.5.1 Ποιοτική ανάλυση	31
5.5.2 Ποσοτική ανάλυση.....	32
5.5.3 Αποδόμηση	34
6. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ	34
6.1 Αποτελέσματα.....	34
6.1.2 alachlor.....	37
6.2 Συζήτηση	39
7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	41
8. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	42

1. ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η γνώση του χρονικού διαστήματος που απαιτείται προκειμένου να μειωθούν τα υπολείμματα ενός ζιζανιοκτόνου εδάφους σε επίπεδα κάτω από εκείνα, τα οποία ενδεχομένως μπορεί να ζημιώνουν ευαίσθητες καλλιέργειες την ίδια ή την επόμενη χρονιά, έχει μεγάλη σημασία στην γεωργία γενικά και ειδικότερα στην αμειψισπορά.

Σε πειράματα αγρού που έλαβαν χώρα στο αγρόκτημα του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας στην περιοχή Βελεστίνο το 1997, μελετήθηκε στις εδαφοκλιματικές συνθήκες της περιοχής, η μεταβολή των υπολειμμάτων ζιζανιοκτόνων εδάφους χρονικά και τοπικά σε βάθος. Τα ζιζανιοκτόνα, που εφαρμόστηκαν προφυτρωτικά και χωρίς ενσωμάτωση, ήταν το atrazine και το alachlor, τα οποία ανήκουν στις οικογένειες των Τριαζινών και των Ανιλίδων, αντίστοιχα. Οι δειγματοληψίες εδάφους για την εύρεση-παρακολούθηση των υπολειμμάτων έγιναν αμέσως πριν και μετά την εφαρμογή των ζιζανιοκτόνων, στις 30, 60, 90, 120 και 150 ημέρες από την εφαρμογή για το βάθος 0-10cm καθώς και στις 60 και 120 ημέρες από την εφαρμογή για το βάθος 10-20 cm.

Ο προσδιορισμός των υπολειμμάτων των δυο ζιζανιοκτόνων στο έδαφος έγινε με αέριο χρωματογραφία με ανιχνευτή αζώτου-φωσφόρου (GC-NPD) μετά από εκχύλιση των εδαφοδειγμάτων με οξικό αιθυλεστέρα.

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων (0-10cm) έδειξαν ότι το alachlor είχε μικρότερη διάρκεια ημιζωής από το atrazine. Οι διάρκειες ημιζωής βρέθηκαν 16,6 και 17,7 ημέρες για τα ζιζανιοκτόνα alachlor και atrazine, αντίστοιχα. Και για τα δυο ζιζανιοκτόνα η συγκέντρωση των υπολειμμάτων τους μειώνονταν σταδιακά με τον χρόνο από την εφαρμογή τους. Το 53% της αρχικής συγκέντρωσης εφαρμογής του atrazine και το 65% του alachlor βρέθηκε να έχει απολεσθεί στις 30 ημέρες μετά την εφαρμογή τους. Μετά από έξι μήνες δεν βρέθηκαν ανιχνεύσιμα υπολείμματα για κανένα από τα δυο ζιζανιοκτόνα. Ακόμη δεν παρατηρήθηκε έκπλυση των δυο αυτών ζιζανιοκτόνων σε βάθος μεγαλύτερο από τα 10cm, αφού δεν ανιχνεύθηκαν υπολείμματα τους στα εδαφοδείγματα 10-20cm.

2. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Από τις αρχές του 20^{ου} αιώνα μέχρι τις μέρες μας σημειώθηκαν σημαντικές εξελίξεις στους κλάδους όλων των επιστημών. Μεταξύ των κλάδων που αναπτύχθηκαν και είχαν ιδιαίτερη σημασία για τη χώρα μας συγκαταλέγεται και αυτός των γεωπονικών επιστημών, δηλαδή αυτός της Γεωργίας. Ειδικά στην γεωργία, η πρόοδος που σημειώθηκε κατά το διάστημα αυτό ήταν πολύ μεγαλύτερη από αυτή που παρατηρήθηκε σε όλο το προηγούμενο διάστημα, από τότε που άρχισαν να καλλιεργούνται τα φυτά.

Η Γεωργία ασχολείται με τους παράγοντες (βιοτικούς και αβιοτικούς) που επηρεάζουν την παραγωγικότητα των φυτών και τις τεχνικές που εφαρμόζονται για την καλύτερη εκμετάλλευσή τους. Επίσης η ανάπτυξη της χημείας, η χρήση αγροχημικών, η εκμηχάνιση των καλλιεργειών, η εφαρμογή μαθηματικών προτύπων καθώς και η χρήση ηλεκτρονικών υπολογιστών συνέβαλαν σε έναν νέο τρόπο άσκησης της γεωργίας και εντυπωσιακή αύξηση της παραγωγικότητας.

Ωστόσο, οι ταχείς αυτοί ρυθμοί αύξησης της γεωργικής παραγωγής αντισταθμίζονται από διάφορους παράγοντες του αγροοικοσυστήματος, οι οποίοι μπορεί να ζημιώνουν τόσο την ποσότητα όσο και την ποιότητα των προϊόντων. Ως τέτοιοι παράγοντες αναφέρονται τα έντομα, οι ασθένειες (μυκητολογικές, βακτηριολογικές, ιολογικές), τα ακάρεα, οι νηματώδεις, τα ζιζάνια κ.α.

Τα ζιζάνια είναι ίσως ένα από τα μεγαλύτερα προβλήματα που αντιμετωπίζει η Γεωργία σήμερα και είναι γνωστά στους ανθρώπους από την εποχή που αυτοί άρχισαν να καλλιεργούν την γη συστηματικά. Με τον όρο ζιζάνια αναφέρονται όλα τα φυτά, αυτοφυή ή καλλιεργούμενα, τα οποία μεγαλώνουν σε θέση όπου δεν χρειάζονται ή στη θέση ενός άλλου χρήσιμου φυτού. Εκτός από τον παραπάνω συμβατικό ορισμό η ζιζανιολογία σήμερα δέχεται και τον οικολογικό ορισμό, σύμφωνα με τον οποίο ζιζάνια είναι φυτά των οποίων η χρησιμότητα δεν είναι ακόμα καλά γνωστή στον άνθρωπο.

Αν και ο έλεγχος των ζιζανίων αυξάνει άμεσα το κόστος των γεωργικών προϊόντων αποτελεί αναπόσπαστο μέρος της καλλιεργητικής πρακτικής σχεδόν σε κάθε σύστημα γεωργικής παραγωγής. Καμιά καλλιέργεια δεν μπορεί να αναπτυχθεί κανονικά και να αποδώσει ικανοποιητικά εκεί όπου υπάρχουν και μεγαλώνουν ζιζάνια. Η ζημιά στις αποδόσεις των κυριότερων καλλιεργειών στην Ελλάδα, όπως το καλαμπόκι και το βαμβάκι, που δέχονται όλες τις καλλιεργητικές φροντίδες εκτός από τον έλεγχο των ζιζανίων μπορεί να φτάσει μέχρι και 80%. Ορισμένα ζιζάνια είναι υπεύθυνα για πολλές αλλεργίες, άλλα δημιουργούν προβλήματα σε χώρους ψυχαγωγίας, κατά μήκος αυτοκινητοδρόμων, στις γραμμές τρένων, σε βιομηχανικές εγκαταστάσεις καθώς επίσης και σε αρδευτικά ή στραγγιστικά συστήματα. Για όλους τους παραπάνω λόγους ο έλεγχος των ζιζανίων είναι απαραίτητος.

Για την αντιμετώπισή τους ο γεωργός σήμερα μπορεί να χρησιμοποιήσει μεθόδους όπως σκάλισμα, όργωμα, θέρισμα, αμειψισπορά, ηλιοθέρμανση και χημική καταπολέμηση. Η χημική καταπολέμηση γίνεται με τα ζιζανιοκτόνα και είναι ο πιο αποτελεσματικός και οικονομικός τρόπος περιορισμού των ζημιών από τα ζιζάνια.

Όμως η χρησιμοποίηση των ζιζανιοκτόνων χρειάζεται πλέον ιδιαίτερη προσοχή. Σε κάθε εφαρμογή ζιζανιοκτόνου ένα μέρος ή όλο, αν πρόκειται για ζιζανιοκτόνο εδάφους, από τη δόση που εφαρμόζεται καταλήγει στο έδαφος και εκεί μπορεί να παραμείνει για μικρό ή μεγάλο χρονικό διάστημα ανάλογα με το ζιζανιοκτόνο. Η υπολειμματικότητα αυτή δημιουργεί προβλήματα στα προγράμματα αμειψισποράς και είναι ένας από τους κύριους παράγοντες υποβάθμισης του περιβάλλοντος. Επομένως για την σωστή χρήση ενός ζιζανιοκτόνου για τις ανάγκες μιας συγκεκριμένης καλλιέργειας, έτσι ώστε να μειώνονται στο ελάχιστο οι δυσμενείς επιπτώσεις από τυχόν υπολείμματα ζιζανιοκτόνων, θα πρέπει να είναι γνώστη η τύχη και η συμπεριφορά του στο έδαφος μετά την εφαρμογή του.

Αυτό ακριβώς διαπραγματεύεται η παρούσα εργασία για δυο ζιζανιοκτόνα που ανήκουν σε δύο μεγάλες οικογένειες, τις Τριαζίνες και τις Ανιλίδες. Συγκεκριμένα αφορά την μεταβολή χρονικά και τοπικά της υπολειμματικότητας του atrazine και του alachlor στο έδαφος.

Για την καλύτερη κατανόηση της εργασίας η δομή της διαρθρώθηκε σε έξι κεφάλαια.

Το πρώτο κεφάλαιο αναφέρεται στα ζιζανιοκτόνα που χρησιμοποιήθηκαν, δηλαδή στις ιδιότητες και συμπεριφορά τους στο έδαφος, και εξηγεί τους λόγους για τους οποίους έγινε η μελέτη, αναφορικά με την γεωργική και οικολογική σημασία της υπολειμματικότητας στο έδαφος.

Στο δεύτερο κεφάλαιο παρουσιάζονται τα συμπεράσματα άλλων ερευνητών πάνω σ' αυτό το θέμα από άρθρα που βρίσκονται δημοσιευμένα σε διάφορα επιστημονικά περιοδικά.

Στο τρίτο κεφάλαιο εξηγούνται τα υλικά και οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν κατά την διεξαγωγή του πειράματος.

Στο τέταρτο κεφάλαιο παραθέτονται τα αποτελέσματα των αναλύσεων και η συζήτησή τους.

Τέλος αναφέρονται συνοπτικά τα συμπεράσματα, καθώς επίσης και οι βιβλιογραφικές αναφορές που χρησιμοποιήθηκαν.

3. ΖΙΖΑΝΙΟΚΤΟΝΑ

3.1 Γενικά

Οι επιθυμητές μεγάλες αποδόσεις σε όλες τις καλλιέργειες σήμερα επιτυγχάνονται μόνο μετά από ένα αποτελεσματικό έλεγχο ζιζανίων. Όπως αναφέρθηκε στην εισαγωγή ο πιο αποτελεσματικός και οικονομικός τρόπος περιορισμού των ζημιών από τα ζιζάνια είναι ο έλεγχος τους με ζιζανιοκτόνα:

Ως ζιζανιοκτόνα αναφέρονται όλες εκείνες οι χημικές ουσίες, οργανικές ή ανόργανες, οι οποίες όταν ψεκάζονται είτε άμεσα στα φυτά, είτε έμμεσα στο έδαφος εμποδίζουν ή μεταβάλλουν την κανονική αύξηση-ανάπτυξη των φυτών, νεκρώνουν ή γενικά ζημιώνουν τα ανεπιθύμητα φυτά σ' ένα αγροοικοσύστημα.

Στο παγκόσμιο εμπόριο κυκλοφορούν πάνω από 200 ζιζανιοκτόνα, ενώ αρκετά βρίσκονται σε διάφορα στάδια μελέτης πριν την έγκριση της κυκλοφορίας τους. Η ύπαρξη τόσων πολλών ζιζανιοκτόνων καθιστά απαραίτητη την ταξινόμηση τους έτσι ώστε να διευκολύνεται η χρησιμοποίηση και μελέτη αυτών. Ανάλογα με το κριτήριο που χρησιμοποιείται μπορούν να χωριστούν σε διάφορες κατηγορίες. Μια βασική διάκριση είναι ανάλογα με το που εφαρμόζονται, στο έδαφος ή στο φυτό, οπότε λέγονται *ζιζανιοκτόνα εδάφους* ή *ζιζανιοκτόνα φυλλώματος*, αντίστοιχα.

Μια άλλη κατάταξη είναι σε *επαφής* και *διασυστηματικά*. Ένα ζιζανιοκτόνο είναι επαφής όταν η δράση του εκδηλώνεται στα σημεία εκείνα του φυτού με τα οποία έρχεται σε επαφή και σε σχετικά μικρό χρονικό διάστημα μετά την εφαρμογή. Αντίθετα, όταν η δράση ή η φυτοτοξικότητα του εκδηλώνεται ύστερα από παρέλευση μακρού χρόνου και σε σημεία μέσα στο φυτό αλλά μακριά από εκεί που έγινε η εφαρμογή, τότε το ζιζανιοκτόνο χαρακτηρίζεται σαν διασυστηματικό.

Παραπλήσια είναι και η διάκριση σε *μετακινούμενα*, δηλαδή σε όσα κινούνται μέσα στο φυτό από τα σημεία εισόδου σε άλλα μέρη του φυτού και σε μη *μετακινούμενα* ζιζανιοκτόνα.

Με κριτήριο το φάσμα δράσης τα ζιζανιοκτόνα χωρίζονται σε *εκλεκτικά*, λόγω του ότι όταν εφαρμόζονται σ' ένα αγροοικοσύστημα ζημιώνουν μόνο ένα ή

περισσότερα ζιζάνια, όχι όμως πρακτικά την καλλιέργεια και σε *μη εκλεκτικά* ,τα οποία ζημιώνουν σχεδόν το ίδιο αποτελεσματικά όλα τα φυτά με τα οποία έρχονται σε επαφή.

Άλλη χρήσιμη κατάταξη των ζιζανιοκτόνων είναι με κριτήριο τη μορφή που έχει το εμπορικό τους σκεύασμα. Έτσι τα *υγρά* σκευάσματα διακρίνονται σε: υδατοδιαλυτά (SL, AS), γαλακτώματα (EC,EW), αιωρήματα (SC,FL), αιωρήματα μικροκάψουλων (CS,MC) και τα *στερεά* σε: κοκκώδη (G), βρέξιμοι κόκκοι (WG, WDG), αιωρηματοποιήσιμοι κόκκοι (DF), διαλυτοί κόκκοι (SG), βρέξιμη σκόνη (WP), υδατοδιαλυτή σκόνη (WSP,SP).

Στη μελέτη της τύχης και συμπεριφοράς των ζιζανιοκτόνων μέσα στο έδαφος πολύ χρήσιμη είναι η κατάταξή τους με κριτήριο τον ιονισμό τους. Έτσι διακρίνονται σε *ιονιζόμενα* (κατιοντικά ,ανιοντικά ,αλκαλικά) και *μη ιονιζόμενα* ζιζανιοκτόνα.

Στην πράξη, όμως, πιο συνηθισμένη και χρήσιμη είναι η διάκριση των ζιζανιοκτόνων με βάση το χρόνο εφαρμογής τους σε τρεις κατηγορίες:

1)Προφυτρωτικά ή προσπαρτικά (preplanting incorporated). Είναι όσα ζιζανιοκτόνα εφαρμόζονται πριν τη σπορά ή τη μεταφύτευση των φυτών της καλλιέργειας. Στην περίπτωση που τα ζιζάνια δεν έχουν φύτευσει χρησιμοποιούνται ζιζανιοκτόνα εδάφους, ενώ σε περίπτωση ακαλλιεργησίας του εδάφους, που όμως τα ζιζάνια έχουν φυτρώσει, χρησιμοποιούνται ζιζανιοκτόνα φυλλώματος σε συνδυασμό με ζιζανιοκτόνο εδάφους. Σχεδόν όλα τα ζιζανιοκτόνα που ανήκουν σ' αυτή την κατηγορία χρειάζεται μετά την εφαρμογή τους να ενσωματώνονται. Συμβολίζονται με τα αρχικά PPI.

2)Προφυτρωτικά (preemergence). Είναι όσα εφαρμόζονται μετά την σπορά, πριν όμως φυτρώσουν τα ζιζάνια ή τα καλλιεργούμενα φυτά. Συμβολίζονται σαν PRE.

3)Μεταφυτρωτικά (postemergence). Εφαρμόζονται μετά το φύτευμα των ζιζανίων ή και των φυτών καλλιέργειας στο έδαφος ή στο φύλλωμα, ανάλογα με το στάδιο αύξησης-ανάπτυξης των ζιζανίων. Συμβολίζονται σαν POST.

Καμιά από τις παραπάνω κατατάξεις των ζιζανιοκτόνων δεν είναι επιστημονικά ικανοποιητική γιατί δεν υπάρχει ζιζανιοκτόνο που να ανήκει απόλυτα σε μια κατηγορία.

Σήμερα έχει επικρατήσει παγκοσμίως στη ζιζανιολογία η κατάταξη των ζιζανιοκτόνων σε οικογένειες με βάση τη χημική σύσταση και δομή του μορίου τους. Μια χημική οικογένεια αποτελείται από τα ζιζανιοκτόνα που έχουν κοινό το βασικό μέρος του μορίου τους και διαφέρουν μόνο στις πλευρικές, χημικά ενεργά ομάδες. Η χημική ταξινόμηση έχει το πλεονέκτημα ότι γενικά όλα τα μέλη που ανήκουν σε μια οικογένεια έχουν αρκετά παρόμοια συμπεριφορά και χρήση.

Στην παρούσα εργασία μελετώνται, όπως αναφέρθηκε στην εισαγωγή, δυο ζιζανιοκτόνα διαφορετικών οικογενειών όσον αφορά την υπολειμματικότητά τους στο έδαφος.

Το πρώτο ζιζανιοκτόνο είναι το atrazine που ανήκει στην οικογένεια των Τριαζινών. Η βασική μονάδα δομής αυτής της οικογένειας είναι ένας ετεροκυκλικός δακτύλιος με τρία άτομα N εναλλασσόμενα (συμμετρικές τριαζίνες), ή μη εναλλασσόμενες (ασύμμετρες) και τη ρίζα $-NH$ στις θέσεις 4 και 6 του δακτυλίου. Οι πλευρικές, χημικά ενεργές, ομάδες είναι, ανάλογα με το ζιζανιοκτόνο, στη θέση 2 $-Cl$, $-SCH_3$ ή $-OCH_2$, και στις θέσεις 4 και 6 πάνω στο N διάφορα αλκύλια. Η χημική ομάδα στη θέση 2 καθορίζει την κατάληξη και την υδατοδιαλυτότητα των τριαζινών. Για παράδειγμα οι χλωριωμένες, που έχουν $-Cl$ στη θέση 2, παίρνουν την κατάληξη $-azine$ και έχουν μικρή υδατοδιαλυτότητα (5-10 ppm). Οι περισσότερες τριαζίνες, βρέξιμες σκόνες ή αιωρήματα, είναι προφυτρωτικά μη ενσωματούμενα ζιζανιοκτόνα εδάφους, ενώ μερικές είναι μεταφυτρωτικά ζιζανιοκτονα φυλλώματος. Καταπολεμούν τα πιο κοινά αγρωστώδη, όμως περισσότερο τα πλατύφυλλα. Χρησιμοποιούνται εκλεκτικά ανάλογα με το ζιζανιοκτόνο και η διάρκεια ζωής τους κυμαίνεται ανάλογα με τη δόση και το ζιζανιοκτόνο από 1-3 μέχρι 12-15 μήνες.

Συγκεκριμένα το ζιζανιοκτόνο atrazine είναι μια χλωριωμένη τριαζίνη, της οποίας ο μοριακός τύπος είναι :

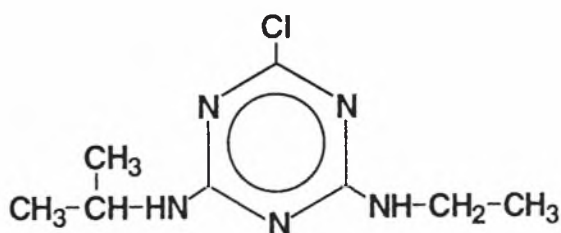
6-χλώρο-N-αίθυλο-N'-(1-μέθυλοαιθύλο)-1,3,5-τριάζινο-2,4-δυσμίνη

και η χημική δομή του είναι αυτή που φαίνεται στο Σχήμα 1.

Χρησιμοποιείται ως προφυτρωτικό στο καλαμπόκι, στο σόργο, στο ζαχαρότευτλο κυρίως για τον έλεγχο πλατύφυλλων ζιζανίων – αγριοβαμβακιά,

λουβουδιά, γλυστρίδα, αγριομελιτζάνα- αλλά και αγρωστωδών – μουχρίτσα, σετάρια, αγριοβρώμη.

Η αποσύνθεση και καταστροφή του στο έδαφος είναι χημική υδρόλυση στη θέση 2, ενώ δεν έχει απώλειες λόγω πτητικότητας. Η υπολειμματική διάρκεια δράσης του στο έδαφος μπορεί να είναι περισσότερο από μια καλλιεργητική περίοδο και άρα ενδέχεται να ζημιώσει επόμενες καλλιέργειες. Τέλος στο εμπόριο κυκλοφορεί με πολλά διαφορετικά ονόματα και σε έτοιμα μίγματα με άλλα ζιζανιοκτόνα (Lasso, Dual, Stomp κ.α.).



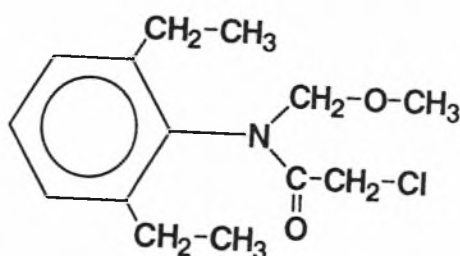
Σχήμα 1. Χημική δομή του μορίου του atrazine (1).

Το δεύτερο ζιζανιοκτόνο είναι το alachlor που ανήκει στη οικογένεια των Ανιλίδων. Η βασική δομή αυτής της οικογένειας είναι ένα άτομο N που ενώνεται πλευρικά με διάφορες χημικά ενεργές ομάδες, εκ των οποίων η μια είναι ένας κυκλικός αρωματικός υδρογονάνθρακας. Πρόκειται για προφυτρωτικά ζιζανιοκτόνα, τα οποία εισέρχονται στο φυτό πρωταρχικά από τον βλαστό. Καταπολεμούν αποτελεσματικά τα ετήσια αγρωστώδη ζιζάνια και λιγότερο μερικά κοινά πλατύφυλλα. Η έκπλυση τους στο έδαφος είναι σχετικά μικρή. Η διάρκεια ζωής τους στο έδαφος είναι 1 έως 3 μήνες και δεν παρουσιάζουν προβλήματα αμειψισποράς. Συγκεκριμένα ο μοριακός τύπος του alachlor είναι :

2-χλώρο-N-(2,6-διαϊθυλοφαινολικό)-N-(μεθοξυμέθυλο) ακεταμίδιο

και η χημική του δομή φαίνεται στο Σχήμα 2.

Αυτό εφαρμόζεται προφυτρωτικά σε καλλιέργειες καλαμποκιού, σόγιας, αραχίδας, ηλίανθου και μερικών λαχανικών. Πρέπει να εφαρμόζεται σε ελαφρά υγρό έδαφος ή αλλιώς για να δράσει πρέπει να ποτίσουμε ελαφρά. Μπορεί να γίνει και μεταφυτρωτική εφαρμογή αλλά αυτή είναι αποτελεσματική μόνο εάν γίνει πολύ νωρίς, όταν τα ζιζάνια έχουν 1-3 φύλλα. Η υπολειμματική του δράση στο έδαφος κυμαίνεται στις 6-10 εβδομάδες. Τέλος μπορεί να αναμιχθεί με άλλα ζιζανιοκτόνα για ταυτόχρονη εφαρμογή, όπως το έτοιμο σκεύασμα Lasso-AT(με ατραζίνη) για το καλαμπόκι.



Σχήμα 2. Χημική δομή του μορίου του alachlor (1).

3.2 Συμπεριφορά στο έδαφος

Η συμπεριφορά και τύχη ενός ζιζανιοκτόνου στο έδαφος είναι ένα θέμα μείζονος σημασίας, γιατί σχετίζεται με την επιτυχημένη ή αποτυχημένη καταπολέμηση των ζιζανίων, με την διάρκεια ζωής και την υπολειμματική του δράση στο έδαφος καθώς και με την τελική του μοίρα. Η τύχη και συμπεριφορά του ζιζανιοκτόνου μπορεί να διακριθεί: α)σε διάσπαση ή αποσύνθεση του ζιζανιοκτόνου και β)σε μετακίνηση στο έδαφος, στα φυτά, ή στην ατμόσφαιρα.

Πριν γίνει σχετικά αναλυτική αναφορά στις παραπάνω διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στο έδαφος μετά την εφαρμογή του ζιζανιοκτόνου και είτε το αποδοθούν είτε το μετακινούν, θα ήταν χρήσιμη μια σύντομη αναφορά στις φυσικοχημικές ιδιότητες των δυο οικογενειών που μελετώνται στο πείραμα. Από αυτές, μεγαλύτερη σπουδαιότητα παρουσιάζουν ο ιονισμός, η υδατοδιαλυτότητα και η πτητικότητα. Με βάση την πρώτη ιδιότητα γίνεται κατανοητό, γιατί κάποια ζιζανιοκτόνα προσροφώνται ή όχι από τα εδαφικά κολλοειδή. Ενώ οι δύο άλλες επηρεάζουν τη δραστικότητα και εκλεκτικότητα του ζιζανιοκτόνου, τον ιονισμό, το βαθμό προσρόφησης του στο έδαφος και κατά συνέπεια την εκπλυσή του.

3.2.1 Φυσικές και χημικές ιδιότητες ζιζανιοκτόνων

1. Τριαζίνες

Οι τριαζίνες όταν βρεθούν στο εδαφικό διάλυμα φορτίζονται θετικά με την πρόσληψη ενός πρωτονίου, γιατί είναι αλκαλικά ιονιζόμενες. Όσον αφορά την υδατοδιαλυτοτητά τους μπορούν να χωριστούν σε τρεις κατηγορίες (μεγάλη, μέτρια, μικρή). Όπως αναφέρθηκε παραπάνω το atrazine έχει υδατοδιαλυτότητα μικρότερη από 5 ppm και θεωρείται μικρή. Τέλος οι τριαζίνες δεν είναι πτητικές με βάση την παρακάτω κατάταξη:

-όχι πτητικά (πίεση ατμών μικρότερη από 10^{-7} mm Hg)

-λίγο πτητικά (πίεση ατμών από 10^{-4} – 10^{-6} mm Hg)

-πολύ πτητικά (πίεση ατμών από 10^{-1} – 10^{-3} mm Hg)

Για το λόγο αυτό τα ζιζανιοκτόνα αυτής της κατηγορίας δεν χρειάζονται να ενσωματώνονται μετά την εφαρμογή.

2. Ανιλίδες

Οι ανιλίδες ανήκουν στα μη ιονιζόμενα ζιζανιοκτόνα, έτσι όταν βρεθούν στο εδαφικό διάλυμα δεν συγκρατούνται από τα κολλοειδή του εδάφους. Αντίθετα έχουν αρκετά μεγάλη υδατοδιαλυτότητα λόγω παρουσίας στο μόριο τους υδρόφιλων χημικών ομάδων. Έτσι μπορούν να σχηματίσουν δεσμούς υδρογόνου με τα μόρια νερού του εδαφικού διαλύματος. Συγκεκριμένα το alachlor έχει υδατοδιαλυτότητα 242 ppm. Τέλος οι ανιλίδες με βάση την παραπάνω κατάταξη για την πτητικότητα είναι λίγο πτητικές. Αυτό θα πρέπει να

λαμβάνεται υπόψη κατά την εφαρμογή τους, ούτως ώστε να μειώνονται οι απώλειες λόγω διαφυγής τους στην ατμόσφαιρα, αφενός γιατί μειώνεται η αποτελεσματικότητά τους και αφετέρου γιατί πιθανή μετακίνησή τους στον αέρα μπορεί να προκαλέσει ζημιές σε γειτονικές καλλιέργειες.

3.2.2 Διεργασίες διάσπασης –αποσύνθεσης ζιζανιοκτόνων

1. Χημική αποσύνθεση

Με τον όρο χημική αποσύνθεση εννοείται η διάσπαση ενός ζιζανιοκτόνου με καθαρά χημικές αντιδράσεις χωρίς την συμμετοχή των μικροοργανισμών του εδάφους. Αυτή μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα είτε την ενεργοποίηση είτε την καταστροφή κάποιου ζιζανιοκτόνου. Κυρίως η χημική αποσύνθεση περιλαμβάνει αντιδράσεις οξειδωσης, αναγωγής και υδρόλυσης. Ιδιαίτερη σημασία από τα στοιχεία του εδάφους για την χημική αποσύνθεση έχουν η οργανική ουσία και το pH του εδαφικού διαλύματος.

Η υδρόλυση φαίνεται να είναι ο σπουδαιότερος τρόπος για την χημική διάσπαση ενός ζιζανιοκτόνου. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι η αποσύνθεση της τριαζίνης όπου κατά την αντίδρασή της με το νερό σπάνε οι χημικοί δεσμοί της και το νερό ενώνεται με τα μόρια του ζιζανιοκτόνου μέσω αντικατάστασης ενός ή περισσότερων ατόμων του. Γενικά, όμως η χημική αποσύνθεση δεν παίζει σπουδαίο ρόλο στην καταστροφή των ζιζανιοκτόνων εκτός από την περίπτωση των τριαζινών.

2. Βιολογική αποσύνθεση

Με τον όρο αυτό εννοείται η διάσπαση ή αποσύνθεση ενός ζιζανιοκτόνου από ζώντες οργανισμούς (φυτά, ζώα, μικροοργανισμούς). Στην πράξη σημασία έχει η μικροβιακή αποσύνθεση, η οποία συντελείται από βακτήρια, μύκητες και ακτινομύκητες του εδάφους. Η μικροβιακή αποσύνθεση είναι από τους σημαντικότερους παράγοντες που έχει καθοριστική επίδραση στην τύχη και συμπεριφορά των ζιζανιοκτόνων στο έδαφος. Ο μεταβολισμός ενός ζιζανιοκτόνου από μικροοργανισμούς επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό το εάν αυτό είναι ή όχι ενεργό, αν έχει μικρή ή μεγάλη διάρκεια ζωής, αν προσλαμβάνεται

από τα φυτά ή προσροφάται στο έδαφος καθώς και το αν αφήνει επιβλαβή υπολείμματα.

Το γιατί ένα ζιζανιοκτόνο δεν αποσυντίθεται από τους μικροοργανισμούς μπορεί να οφείλεται :α)στο ότι αυτό δεν είναι διαθέσιμο στους μικροοργανισμούς ή β)στο ότι οι μικροοργανισμοί δεν μπορούν να αναπτυχθούν ικανοποιητικά για να το μεταβολίσουν. Επιπλέον σε ένα θερμό, υγρό, καλά αεριζόμενο και γόνιμο με το κατάλληλο pH είναι το πιο ευνοϊκό για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών και άρα την βιολογική αποσύνθεση των ζιζανιοκτόνων. Ενώ κάποια ζιζανιοκτόνα δεν μπορούν να μεταβολιστούν όποιες και αν είναι οι συνθήκες του περιβάλλοντος.

Τα βακτήρια και οι μύκητες είναι οι κύριοι βιολογικοί αποσυνθέτες. Έχει αποδειχτεί ότι τα βακτήρια αποσυνθέτουν , κατά προτίμηση, ζιζανιοκτόνα με μεγαλύτερη υδατοδιαλυτότητα, τα οποία δεν είναι ισχυρά προσροφημένα με μικρή ή καθόλου υδατοδιαλυτότητα, ιδίως στα οργανικά εδάφη. Οι κυριότερες βιοχημικές αντιδράσεις που εξηγούν πως γίνεται η μικροβιακή αποσύνθεση στο έδαφος είναι η απαλκαλίωση, η απαλογόνωση, η οξείδωση και η αναγωγή, η υδρόλυση, η υδροξυλίωση και η ρήξη αρωματικού δακτυλίου. Στις τριαζίνες συμβαίνει απαλκαλίωση ενώ στις ανιλίδες υδρόλυση.

3. Φωτοαποσύνθεση

Η φωτοαποσύνθεση είναι μια από τις διεργασίες που διασπούν ή αποσυνθέτουν ένα ζιζανιοκτόνο πάνω στο έδαφος. Ορισμένα ζιζανιοκτόνα όταν εκτεθούν στον ήλιο παθαίνουν φωτοχημικές αντιδράσεις εξαιτίας της ηλιακής ενέργειας που απορροφούν, με αποτέλεσμα ολική ή μερική ανενεργοποίησή τους. Φωτοχημική διάσπαση προκαλεί σ' ένα ζιζανιοκτόνο μόνο η υπεριώδης ακτινοβολία. Αυτή αποτελεί έναν εξίσου σπουδαίο μηχανισμό καταστροφής των ζιζανιοκτόνων, ενώ είναι ένας ακόμη λόγος που επιβάλλει την ενσωμάτωση τους, μετά την πτητικότητα. Μεταξύ των ζιζανιοκτόνων που είναι ευαίσθητα σ' αυτού του είδους την διάσπαση ανήκουν και οι τριαζίνες.

3.2.3 Διεργασίες μετακίνησης ζιζανιοκτόνων στο έδαφος

1. Προσρόφηση

Η προσρόφηση των ζιζανιοκτόνων που οφείλεται στα οργανικά (χούμος) και ανόργανα (άργιλος) κολλοειδή συστατικά του εδάφους είναι ο σπουδαιότερος παράγοντας που καθορίζει την τύχη και την συμπεριφορά των ζιζανιοκτόνων στο έδαφος. Η διεργασία αυτή είναι ένα φυσικοχημικό φαινόμενο (ανάλογα με το ζιζανιοκτόνο) που επηρεάζει την ποσότητα του ζιζανιοκτόνου στο εδαφικό διάλυμα και καθορίζει τη βιολογική του δράση, την μετακίνησή του στο έδαφος, την εξάτμιση – εξάχνωση του στην ατμόσφαιρα καθώς και την μικροβιακή του αποσύνθεση.

Με κριτήριο ποιες δυνάμεις είναι υπεύθυνες για την προσρόφηση των ζιζανιοκτόνων στα κολλοειδή του εδάφους, αυτή διακρίνεται σε: α)φυσική και β)χημική.

Με κριτήριο το είδος του δεσμού ανάμεσα στο προσροφούμενο μόριο και το κολλοειδές που το προσροφά διακρίνονται οι εξής μηχανισμοί προσρόφησης:

α)Κατιοντική προσρόφηση, η οποία είναι προσρόφηση θετικών κατιόντων ζιζανιοκτόνου στα αρνητικά φορτισμένα κολλοειδή της αργίλου και της οργανικής ουσίας του εδάφους.

β)Πρωτονιοντική προσρόφηση, όταν ένα ζιζανιοκτόνο συμπεριφέρεται στο εδαφικό διάλυμα σαν ασθενής βάση. Τέτοιου είδους προσρόφηση συμβαίνει στις τριαζίνες, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, και εξαρτάται από το pH του εδάφους (όσο υψηλότερο είναι το pH , τόσο λιγότερο ιονισμό παθαίνει μια βάση).

γ)Ανιοντική προσρόφηση, κατά την οποία οι ηλεκτραρνητικές ομάδες των όξινων ζιζανιοκτόνων ιονίζονται στο εδαφικό διάλυμα σχηματίζοντας ανιόντα, ιδίως σε υψηλά pH. Και εδώ σπουδαίος παράγοντας για την προσρόφηση είναι το pH, αλλά και η οργανική ουσία.

δ)Μοριακή προσρόφηση, που συμβαίνει μεταξύ των μορίων των ζιζανιοκτόνων και των κολλοειδών του εδάφους με φυσικές δυνάμεις (δυνάμεις Van der Waals, δεσμοί H, υδρόφοβοι δεσμοί κ.α.). Η οργανική ουσία είναι το κύριο μέσο προσρόφησης για τα ζιζανιοκτόνα μ' αυτό τον μηχανισμό, εξαιτίας της πολύ μεγάλης ειδικής επιφάνειάς της. Για όλα τα ζιζανιοκτόνα μ' αυτό το μηχανισμό,

όσο μεγαλύτερο είναι το μόριο τόσο μεγαλύτερη είναι και η προσρόφηση, και σ' αυτά ανήκουν οι ανιλίδες.

Από τα παραπάνω συμπεραίνεται ότι τα εδάφη με πολύ οργανική ουσία και άργιλο συγκρατούν περισσότερο ζιζανιοκτόνο για περισσότερο χρόνο. Επίσης είναι προφανές ότι οι παράγοντες που επηρεάζουν την προσρόφηση είναι ο ιονισμός του ζιζανιοκτόνου, το είδος των κολλοειδών και το pH του εδάφους, καθώς και η εδαφική υγρασία, γιατί ανταγωνίζεται το ζιζανιοκτόνο για τις ίδιες θέσεις προσρόφησης.

2. Έκπλυση

Με τον όρο έκπλυση εννοείται η μετακίνηση του ζιζανιοκτόνου με το νερό μέσα στο έδαφος στα βαθύτερα στρώματα. Αυτή η διεργασία είναι σημαντική γιατί επηρεάζει την αποτελεσματικότητα του ζιζανιοκτόνου, καθορίζει το αν αυτό θα δράσει ως εκλεκτικό ή όχι, εξηγεί περιπτώσεις φυτοτοξικότητας και ευθύνεται για την υποβάθμιση των υπόγειων υδάτων. Οι παράγοντες που επηρεάζουν την έκπλυση είναι :

- α) Η υδατοδιαλυτότητα του ζιζανιοκτόνου. Όσον αφορά ζιζανιοκτόνα της ίδιας οικογένειας, η έκπλυση αυξάνεται όσο μεγαλύτερη είναι η υδατοδιαλυτότητα.
- β) Η ποσότητα νερού που διέρχεται μέσα στο έδαφος.
- γ) Το είδος και η δομή του εδάφους. Σε εδάφη πλούσια σε άργιλο ή οργανική ουσία (βαριάς σύστασης) τα ζιζανιοκτόνα προσροφώνται με φυσικές ή χημικές δυνάμεις και έτσι περιορίζεται η έκπλυσή τους. Είναι από τους σπουδαιότερους παράγοντες που επηρεάζουν την έκπλυση.
- δ) Ο ιονισμός του ζιζανιοκτόνου.

3. Πτητικότητα

Η πτητικότητα είναι η ιδιότητα των χημικών ουσιών σε υγρή ή στερεή μορφή να διαφεύγουν στην ατμόσφαιρα υπό μορφή ατμών. Αυτή η ιδιότητα αρκετών ζιζανιοκτόνων καθιστά απαραίτητη την ενσωμάτωσή τους στο έδαφος μετά την εφαρμογή. Η πτητικότητα, εκτός από το ότι μειώνει την αποτελεσματικότητα του ζιζανιοκτόνου λόγω απωλειών, ευθύνεται έμμεσα για τοξική δράση σε γειτονικές καλλιέργειες όπως αναφέρθηκε παραπάνω. Οι παράγοντες που επηρεάζουν την πτητικότητα είναι η πίεση ατμών, η θερμοκρασία (σε υψηλές θερμοκρασίες οι

απώλειες ατμών αυξάνονται), η υγρασία του εδάφους (όταν η εφαρμογή γίνει σε υγρό έδαφος οι απώλειες ατμών είναι μεγαλύτερες, αφού η υγρασία ενυδατώνει τα κολλοειδή του εδάφους και ανταγωνίζεται τα μόρια του ζιζανιοκτόνου), η προσρόφηση στο έδαφος και το pH (περιορίζει τις απώλειες έμμεσα με την επίδραση που έχει στην προσρόφηση των ζιζανιοκτόνων). Συνεπώς για αποφυγή ή μείωση των δυσμενών συνεπειών λόγω πτητικότητας θα πρέπει να χρησιμοποιούνται σκευάσματα με μικρή ή καθόλου πτητικότητα ή ενσωμάτωση αμέσως μετά την εφαρμογή καθώς επίσης θα πρέπει να αποφεύγεται η εφαρμογή κατά τις ζεστές μέρες.

3.3 Γεωργική και οικολογική σημασία

Όπως εξηγήθηκε παραπάνω οι διεργασίες που επηρεάζουν την τύχη και την συμπεριφορά του ζιζανιοκτόνου μετά την εφαρμογή του στο έδαφος έχουν σημασία για την υπολειμματική του δράση. Με τον όρο υπολειμματικότητα ή διάρκεια ζωής αναφέρεται το χρονικό διάστημα που ένα ζιζανιοκτόνο παραμένει στο έδαφος αμετάτρεπτο και βιολογικά ενεργό.

Σε ιδανικές καταστάσεις, ένα ζιζανιοκτόνο θα έλεγχε εκλεκτικά μόνο τα ζιζάνια για τα οποία γίνεται η εφαρμογή του, δεν θα έβλαπτε την καλλιέργεια, θα παρέμενε στο έδαφος ορισμένο χρόνο (διάρκεια ζωής) και μόνο στη ζώνη εφαρμογής του και θα καταστρεφόταν εύκολα χωρίς να αφήνει υπολείμματα. Δυστυχώς αυτή η συμπεριφορά δεν παρατηρείται ή παρατηρείται σε ελάχιστα ζιζανιοκτόνα. Τόσο από μετρήσεις σε εργαστηριακές μελέτες όσο και από πειράματα στον αγρό διαπιστώνεται ότι ένα ζιζανιοκτόνο παραμένει στο έδαφος σε μετρήσιμες ποσότητες περισσότερο από τον επιθυμητό, για τον έλεγχο των ζιζανίων, χρόνο. Αυτές οι ποσότητες συνιστούν τα υπολείμματα του ζιζανιοκτόνου, τα οποία είναι ανεπιθύμητα, τόσο από γεωργική όσο και από οικολογική άποψη.

Η γεωργική σημασία των υπολειμμάτων των ζιζανιοκτόνων φαίνεται από τα προβλήματα που δημιουργούν. Κατ' αρχήν όταν ένα ζιζανιοκτόνο παραμένει στο έδαφος για μεγάλο χρονικό διάστημα (μεγάλη διάρκεια ζωής), ενδέχεται να έχει τοξική και παρεμποδιστική δράση σε προγράμματα αμειψισποράς, που αποτελεί

συνηθισμένη καλλιεργητική πρακτική. Είναι όμως δυνατό να βλάπτεται και η ίδια καλλιέργεια όταν γίνεται μονοκαλλιέργεια σ' ένα χωράφι για 3-5 χρόνια και χρησιμοποιείται το ίδιο ζιζανιοκτόνο. Σε αυτή την περίπτωση τα υπολείμματα συσσωρεύονται και δρουν αθροιστικά με αποτέλεσμα να μειώνουν την απόδοση της κανονικής καλλιέργειας. Και τα δυο αυτά φαινόμενα τοξικής δράσης στα φυτά της ίδιας ή της επόμενης καλλιέργειας είναι γνωστά ως φυτοτοξική υπολειμματικότητα.

Αξιοσημείωτες είναι και οι δυσμενείς επιπτώσεις της υπολειμματικότητας των ζιζανιοκτόνων από οικολογικής άποψης. Ένα ζιζανιοκτόνο μεγάλης υπολειμματικής διάρκειας έχει περισσότερες πιθανότητες να μετακινηθεί λόγω έκπλυσης σε βαθύτερα στρώματα του εδαφικού ορίζοντα, με αποτέλεσμα να συγκεντρώνεται σε υπόγεια νερά και να τα υποβαθμίζει. Επιπλέον τα υπολείμματα μπορεί να βλάψουν ωφέλιμους μικροοργανισμούς, μειώνοντας έτσι τη γονιμότητα του εδάφους. Τέλος όταν ένα ζιζανιοκτόνο παραμένει για πολύ χρόνο στο έδαφος ενδεχομένως να προσληφθεί και να συγκεντρωθεί σε ανεπίτρεπτα, για τα γεωργικά προϊόντα, επίπεδα.

Ύστερα από τα παραπάνω, αντιλαμβάνεται κανείς ότι η υπολειμματικότητα των ζιζανιοκτόνων είναι ένα θέμα που θα πρέπει να μελετηθεί προκειμένου να προλαμβάνονται τέτοιες δυσμενείς επιπτώσεις. Αυτός είναι και ο σκοπός της παρούσας μελέτης. Συγκεκριμένα, καταγράφηκαν τα δεδομένα από μετρήσεις στα υπολείμματα δύο ζιζανιοκτόνων εδάφους σε συγκεκριμένες εδαφοκλιματικές συνθήκες ανά τακτά χρονικά διαστήματα από την ημερομηνία εφαρμογής, ώστε να διαπιστωθεί αν αυτά διασπώνται σε ποσότητες κάτω από το κρίσιμο επίπεδο, το οποίο είναι ικανό να προξενήσει υπολειμματική φυτοτοξικότητα και να γίνει σύγκριση με τα θεωρητικά δεδομένα για τη διάρκεια ζωής αυτών.

Μια από τις κυριότερες καλλιέργειες στην Ελλάδα είναι το καλαμπόκι. Για τον έλεγχο των ζιζανίων αυτής της καλλιέργειας χρησιμοποιούνται συνήθως προσπαρτικά ή προφυτρωτικά ζιζανιοκτόνα εδάφους και μεταξύ αυτών το atrazine και το alachlor. Τα ζιζανιοκτόνα αυτά έχουν σχετικά μεγάλες διάρκειες ζωής στο έδαφος ενδέχεται να ζημιώνουν επόμενες καλλιέργειες (π.χ. ζαχαρότευτλα, καπνό). Έτσι, σχεδιάστηκε και πραγματοποιήθηκε το πείραμα της

παρούσης εργασίας προκειμένου να καταγραφούν τα δεδομένα για τα υπολείμματα αυτών των ζιζανιοκτόνων στο έδαφος σε συγκεκριμένες εδαφοκλιματικές συνθήκες. Τέτοιου είδους δεδομένα παρουσιάζουν ενδιαφέρον η σε θέματα φυτοτοξικής υπολειμματικότητας, όπως εξηγήθηκε και παραπάνω.

4. ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑΣ

4.1 atrazine

4.1.1 Αποδόμηση

Γενικά η αποσύνθεση (χημική και βιολογική) είναι η πιο βασική οδός καταστροφής στο έδαφος, για τα περισσότερα ζιζανιοκτόνα (Walker, 1987). Πολλές μελέτες έχουν γίνει σχετικά με την διάσπαση της ατραζίνης στο έδαφος, σε μερικές από τις οποίες γίνεται αναφορά παρακάτω.

Η τύχη ενός ζιζανιοκτόνου θα μπορούσε να προβλεφθεί με μεγαλύτερη ακρίβεια αν ήταν γνωστή η επίδραση των εδαφικών ιδιοτήτων στην προσρόφηση και στην αποδόμηση του. Σχετική εργασία πραγματοποιήθηκε από τους B. M. Jenks et al. (1998) στη Νεμπράσκα των Η.Π.Α. με σκοπό τον προσδιορισμό της επίδρασης των εδαφικών ιδιοτήτων (pH, οργανική ουσία) ιλυοαργιλοπηλώδους σύστασης στην χημική αποδόμηση του atrazine, η οποία μετά από 84 μέρες παραμονής στο έδαφος φάνηκε να μειώνεται με αύξηση του βάθους, όπου ταυτόχρονα αυξάνεται το pH και μειώνεται η οργανική ουσία.

Στις Η.Π.Α. κατά τα έτη 1991, 1992 και 1993 διεξήχθησαν από τους Vail et al. (1997) πειράματα στον αγρό σχετικά με την διάσπαση και την μεταφορά σε επόμενη καλλιέργεια του atrazine σε μορφή εμπορικών σκευασμάτων καθώς και σε μικροκάψουλες αμύλου. Σ' αυτά τα πειράματα βρέθηκε ότι η μορφή συσκευάσματος του atrazine δεν ήταν σημαντικός παράγοντας στην διάσπασή του σε οποιοδήποτε δόση εφαρμογής, ενώ η διάρκεια ημιζωής για όλα τα έτη και τις δόσεις εφαρμογής ήταν 7 εβδομάδες για τα εμπορικά σκευάσματα, 8,2 εβδομάδες για την μικρή μικροκάψουλα και 10,3 για την μεγάλη.

Σε παρόμοια, εργαστηριακή όμως, μελέτη που έγινε στο Βέλγιο από τους Pussemier et al. (1997) υπολογίστηκε ο βαθμός διάσπασης του atrazine σε 36 διαφορετικά εδάφη που πάρθηκαν από εκτάσεις καλλιεργούμενες με καλαμπόκι. Σε περισσότερα από το 60% των δειγμάτων η διάρκεια ημιζωής βρέθηκε μικρότερη από 10 μέρες. Αυτή η ταχεία διάσπαση θα μπορούσε σε σημαντικό βαθμό να σχετίζεται με τις επαναλαμβανόμενες μεταχειρίσεις με atrazine καθώς

και με τις υψηλές τιμές του pH, οι οποίες ευνόησαν τη μικροβιακή προσαρμογή και σε μικρότερο βαθμό με την χαμηλή οργανική ουσία.

Σε πειράματα με μικρή διάρκεια επώασης (4 μέρες) που έγιναν από τους D.R.Shelton et al.(1995) σχετικά με την επίδραση της διαβροχής και της ξήρανσης του εδάφους, εκτιμήθηκε η προσρόφηση και η βιολογική διάσπαση του atrazine, ως συνάρτηση των ποικίλων συγκεντρώσεων του στο έδαφος και των διαφόρων επιπέδων προσθήκης καλλιεργητικών υπολειμμάτων. Οι υψηλές ανακτήσεις του ^{14}C στο έδαφος έδειξαν ότι το atrazine δεν χανόταν λόγω πτητικότητας, ενώ παρατηρήθηκε ταχεία βιοχημική διάσπαση σε εδάφη με στελέχη από καλαμπόκι αμέσως μετά από διαβροχή.

Εξάλλου σε άλλη εργασία των B.J.Wiehold & T.J.Gish (1994) προσδιορίστηκε η πτητικότητα του atrazine, ως επίδραση του σκευάσματος (βρέξιμη σκόνη που εφαρμόστηκε είτε σε μικροκάψουλα αμύλου ή σε ένα εμπορικό σκεύασμα) και της καλλιεργητικής πρακτικής (ακαλλιέργεια ή συμβατική καλλιέργεια με καλαμπόκι). Μετά από 35 μέρες, η συνολική πτητικότητα του εμπορικού σκευάσματος στον συμβατικά καλλιεργούμενο αγρό ήταν 9% της εφαρμοζόμενης δόσης, ενώ σε συνθήκες ακαλλιέργειας ήταν 4%. Η μικροκάψουλα αμύλου μείωσε τις απώλειες λόγω πτητικότητας σε λιγότερο από 2% της εφαρμοζόμενης δόσης και στις δυο περιπτώσεις καλλιεργητικών πρακτικών.

Οι J.M.Whang et al. (1993) σε εργασία τους που δημοσιεύτηκε νωρίτερα όσον αφορά την πτητικότητα του atrazine και άλλων ζιζανιοκτόνων σε συνθήκες ακαλλιέργειας και συμβατικής καλλιέργειας βρήκαν ότι οι απώλειες ήταν μεγαλύτερες σε συνθήκες ακαλλιέργειας, παρ' όλα αυτά μόνο το 1-2% της εφαρμογής χανόταν λόγω πτητικότητας. Παράλληλα διαπίστωσαν πως η εδαφική υγρασία δεν είχε περιοριστική δράση στην πτητικότητα και ότι ο βαθμός μείωσης της πτητικότητας ήταν πιο ταχύς από την εξάντληση των υπολειμμάτων, προφανώς επειδή αυτά προσροφήθηκαν ισχυρά στο έδαφος.

Μια άλλη έρευνα σχετικά με την αποδόμηση του atrazine έγινε στην Νέα Δυτική Ουαλία της Αυστραλίας από τον D. J.Swain (1981). Σ' αυτή μελετήθηκε η αποδόμηση του atrazine μετά από προφυτρωτική εφαρμογή σε αρδευόμενη

καλλιέργεια σόργου σε αργιλοπηλώδες έδαφος και βρέθηκε ότι ακολουθεί κινητική πρώτου βαθμού με χρόνο ημιζωής 70 ημέρες, ο οποίος δεν εμφάνισε σημαντικές διαφορές ανάλογα με τις δόσεις εφαρμογής. Στην ίδια έρευνα βρέθηκε ότι δεν υπήρχε συσχέτιση μεταξύ του ρυθμού διάσπασης και της οργανικής ουσίας του εδάφους, η οποία κυμαινόταν από 37% έως 78%.

4.1.2 Υπολειμματικότητα

Τα ζιζανιοκτόνα εδάφους πρέπει να έχουν υπολειμματική διάρκεια τόση όση για ελέγχουν την ανάπτυξη ζιζανίων. Αυτή όμως θέτει σε κίνδυνο είδη που δεν αποτελούν στόχο ή μελλοντικές καλλιέργειες (Walker, A. 1987).

Σε εργασία των Gallaher, K. & Mueller, T. (1996) που έγινε στις Η.Π.Α. μελετήθηκε η επίδραση παρουσία καλλιέργειας στην υπολειμματικότητα τριών ζιζανιοκτόνων, μεταξύ των οποίων και το atrazine, επιφανειακά στο έδαφος. Η διάρκεια ημιζωής του atrazine βρέθηκε περίπου 27 μέρες, ενώ ο ρυθμός διάσπασής του, την πρώτη χρονιά δεν επηρεάστηκε από την παρουσία καλλιεργειών, ενώ την δεύτερη ήταν ταχύτερος στις περιπτώσεις που έμειναν ακαλλιέργητες παρά σε αυτές που καλλιεργήθηκαν. Η διαφορά, που παρατηρήθηκε την δεύτερη χρονιά, θα μπορούσε να εξηγηθεί ως αποτέλεσμα μεγαλύτερης εδαφικής υγρασίας στην πρώτη περίπτωση (ακαλλιέργεια), από ότι στην δεύτερη περίπτωση (καλλιέργεια) κατά την οποία περιορίστηκε η δράση των μικροοργανισμών και έμμεσα η διάσπαση.

Οι Isensee, A & Sadeghi, A. πραγματοποίησαν πειράματα σε αγρό στο Beltsville από το 1987 μέχρι το 1991 για να διαπιστώσουν τις επιδράσεις της καλλιέργειας και της βροχόπτωσης στα επίπεδα υπολειμμάτων του atrazine. Τα αποτελέσματα αυτής της εργασίας δημοσιεύτηκαν το 1994 και σύμφωνα με αυτά το ποσό του atrazine που ανακτήθηκε από το έδαφος μια με δυο εβδομάδες μετά την μεταχείριση κυμάνθηκε από 22-59% και από 47-73% του ποσού που εφαρμόστηκε για συνθήκες ακαλλιέργειας και συμβατικής καλλιέργειας, αντίστοιχα. Κατά μέσο όρο 2,6 φορές περισσότερη ποσότητα atrazine ανακτήθηκε στα 10cm από την επιφάνεια του εδάφους σε συνθήκες συμβατικής καλλιέργειας από ότι σε συνθήκες ακαλλιέργειας. Αλλά και γενικά σε όλα τα βάθη

μέχρι τα 50cm που διεξήχθησαν τα πειράματα η ατραζίνη βρέθηκε ότι ανακτάται σε μικρότερα ποσοστά στις συνθήκες ακαλλιέργειας. Στις ίδιες συνθήκες παρατηρήθηκε σε μεγαλύτερο βαθμό έκπλυση κάτω από 10cm, ιδιαίτερα κατά το 1998 και 1990 όπου σημειώθηκαν βροχοπτώσεις μετά την εφαρμογή.

Σε μια άλλη εργασία που έγινε στην Οντάβα του Καναδά από τους Khan, S. et al. (1981) γινόταν εφαρμογή atrazine σε χωράφι με καλλιέργεια καλαμποκιού επί 20 χρόνια διαδοχικά σε διάφορες δόσεις, για τον προσδιορισμό των υπολειμμάτων και μεταβολιτών του. Τα δεδομένα έδειξαν ότι η παρατεταμένη αυτή χρήση atrazine είχε ως αποτέλεσμα την υπολειμματικότητα στο έδαφος μερικών εκ των προϊόντων διάσπασης του, με κυριότερα τα υδροξυλιομένα, για ένα χρόνο μετά από την τελευταία εφαρμογή.

Τέλος σε μια όχι και τόσο πρόσφατη έρευνα, οι Hiltbold, A. & Buchanan, G. (1977) μελέτησαν την διάρκεια ζωής του atrazine στο έδαφος σε συνάρτηση με το εδαφικό pH. Συγκεκριμένα η εφαρμογή του έγινε προφυτρωτικά στο καλαμπόκι, σε τρεις διαφορετικές δόσεις και σε τρία εδάφη, που στο καθένα το pH κυμαινόταν από 5 έως 7. Η διάρκεια ζωής του atrazine, που σε αυτή την εργασία ορίστηκε ως ο αριθμός των ημερών από την εφαρμογή μέχρι οι βιοδοκιμές στη βρώμη να δείξουν σχετική αύξηση 50%, κυμάνθηκε από 24 έως 178 μέρες και αυξανόταν με αύξηση του pH. Σε αμμοπηλώδες έδαφος, η υπολειμματική διάρκεια εμφανίστηκε μεγαλύτερη κατά 8-9 μέρες για κάθε αύξηση του pH κατά μια μονάδα. Σε λεπτόκοκκα αμμοπηλώδη και σε ιλοσηλώδη εδάφη αυτή αυξήθηκε κατά 9-13 και 29 μέρες, αντίστοιχα, για αύξηση του pH κατά μια μονάδα.

4.2 alachlor

4.2.1 Αποδόμηση

Η διάσπαση του alachlor στο έδαφος έχει δυο χαρακτηριστικά: α) αρχικά ταχεία αποσύνθεση, που στη συνέχεια επιβραδύνεται και β) ευαισθησία στις περιβαλλοντικές συνθήκες, όπως βροχόπτωση, θερμοκρασία εδάφους και περιεκτικότητα σε υγρασία. Τα εμπειρικά μοντέλα, όπως οι πρώτου βαθμού εξισώσεις, αν και είναι εύχρηστα και απλά δεν μπορούν να προβλέψουν με

ακρίβεια την διάσπαση του στο έδαφος. Οι Weed, D. et al. (1999) ανέπτυξαν ένα υβριδισμένο μοντέλο (M2CM) για τη διάσπαση του alachlor βασισμένο σ' ένα μοντέλο που χωρίζεται σε δυο τμήματα (2CM). Βάσει αυτού προβλέπονται ανά ημέρα οι χρόνοι διάσπασης για το 50 και 90% του alachlor. Αυτό βαθμονομήθηκε με δεδομένα για 30cm βάθος και μετεωρολογικά δεδομένα από την καλλιεργητική περίοδο του 1993 και υπολόγισε τις τιμές διάσπασης για το 1992 και 1994. Σύμφωνα με αυτά η διάρκεια ημιζωής για 50% διάσπαση ήταν 1 μέρα και για τα τρία χρόνια, ενώ για 90% διάσπαση βρέθηκε 18 μέρες το 1992, 23 μέρες το 1993 και 15 μέρες το 1994.

Οι M. Jurado-Exposito και A. Walker (1998) μελέτησαν την διάσπαση του alachlor και άλλων ζιζανιοκτόνων σε αμμοαργιλοπηλώδες έδαφος σε σταθερές και μεταβλητές συνθήκες επώασης. Ο ρυθμός διάσπασης του alachlor σε σταθερές συνθήκες (10°C ή 20°C για εδαφική υγρασία 10% ή 20%κ.β.) προσεγγίστηκε από κινητική πρώτου βαθμού και η διάρκεια ημιζωής του βρέθηκε κατά μέσο όρο 38,6 και 113,6 μέρες για 20°C και 10°C, αντίστοιχα, σε 10% εδαφική υγρασία, και 22,7 μέρες και 74,5 για 20°C και 10°C αντίστοιχα, σε 20% εδαφική υγρασία. Εξάλλου ο ρυθμός διάσπασης του alachlor αυξάνεται με την αύξηση του pH (Walker, 1987).

Η πτητικότητα ενός ζιζανιοκτόνου είναι μια διεργασία μετακίνησης που όμως έμμεσα επηρεάζει την διάσπαση και η οποία μπορεί να επηρεάζεται από την ακαλλιέργεια του εδάφους. Στην εργασία των Wienhold, B. & Gish, T. (1994), που γίνεται αναφορά παραπάνω, μελετήθηκε εκτός από την πτητικότητα του atrazine και αυτή του alachlor. Στις συνθήκες αυτές, μετά από 35 μέρες βρέθηκε ότι η πτητικότητά του, αθροιστικά, στον συμβατικά καλλιεργούμενο αγρό ήταν 14% της εφαρμοζόμενης δόσης και για τα δυο σκευάσματα (μικροκάψουλα-αμύλου και εμπορικό). Η αντίστοιχη στον ακαλλιέργητο αγρό ήταν 9% για το εμπορικό σκεύασμα και 4% για την μικροκάψουλα.

Μια εργασία των R. Jones et al. (1990), που έγινε στην Γεωργία των Η.Π.Α., είχε θέμα τη διάσπαση και την μετακίνηση δυο ζιζανιοκτόνων, από τα οποία το ένα ήταν το alachlor σ' ένα αμμο-πηλώδες με χαλίκια έδαφος ανάλογα με διάφορες εδαφικές συνθήκες (κάλυψη, καλλιέργεια, άρδευση) αλλά και το βαθμό

διάσπασης σε σχέση με το βάθος του εδάφους. Βρέθηκε ότι η μετακίνηση του alachlor ήταν μεγαλύτερη στις περιπτώσεις καλλιεργειών από ότι στις περιπτώσεις μη καλλιεργημένων εδαφών, ενώ η κάλυψη του εδάφους δεν φάνηκε να την επηρεάζει. Όσον αφορά το βαθμό διάσπασης του alachlor, βρέθηκε μεγαλύτερος στις περιπτώσεις ακαλλιέργειας και κάλυψης καθώς και στο υψηλό επίπεδο άρδευσης, ενώ δεν διέφερε σημαντικά στα διάφορα βάθη.

Σημαντικό ρόλο στην διάσπαση του alachlor παίζει και η μικροβιακή αποσύνθεση. Μια τέτοια έρευνα πραγματοποιήθηκε από τους H.L.Sun et al. (1990) στην βόρεια Καρολίνα. Ένα έδαφος, στο οποίο είχε γίνει εφαρμογή alachlor, εμπλουτίστηκε με μια αποικία από 7 γένη βακτηρίων, τα οποία μπορούσαν να διασπάσουν το alachlor. Μετά από 14 μέρες επώασης δεν βρέθηκε καθόλου alachlor, όμως διαπιστώθηκε με ραδιοσήμανση ότι από αυτό μόνο το 12% μετατράπηκε σε CO₂. Από τα αποτελέσματα οι ερευνητές υπέθεσαν ότι το alachlor χρησιμοποιήθηκε ως πηγή άνθρακα από την αποικία των βακτηρίων.

4.2.2 Υπολειμματικότητα

Σε έρευνα των Vasilakoglou, I. & Elefthorinos, I. (1997) μελετήθηκε μεταξύ άλλων χαρακτηριστικών του alachlor (δράση, προσρόφηση, κινητικότητα, δυναμικότητα) και η υπολειμματικότητά του όπως αυτή επηρεάζεται από τη μορφή του σκευάσματος. Η μια συσκευασία ήταν γαλάκτωμα (EC) και η άλλη μικροκάψουλα (ME), και η μελέτη έγινε με βιοδοκιμές σε ρίζες βρώμης σε άμμο ή σε έδαφος. Τελικά παρατήρησαν ότι όλες οι συσκευασίες του alachlor είτε αυτό εφαρμόστηκε ως μίγμα με atrazine είτε μόνο του, είχε παρόμοια υπολειμματικότητα και 30 μέρες μετά την εφαρμογή του δεν βρέθηκε να έχει βιολογική δράση σε βάθος μεγαλύτερο από 0- 10cm.

Σε άλλη εργασία (Walker et al., 1992) η αποδόμηση του alachlor στο έδαφος βρέθηκε ότι ακολουθεί κινητική πρώτου βαθμού. Ο βαθμός αποδόμησης του συσχετίστηκε θετικά με την βιομάζα των μικροοργανισμών και την αναπνοή αυτών, ενώ η προσρόφηση συσχετίστηκε θετικά με την οργανική ουσία. Η υπολειμματικότητα του στο έδαφος συσχετίστηκε καλά με τις καιρικές μεταβολές

κατά την περίοδο Σεπτέμβριο-Ιούλιο και η διάρκεια ημιζωής του κυμάνθηκε από 20 έως 60 ημέρες.

Οι J. Gan et al. (1995) προσδιόρισαν την διάσπαση του alachlor για ένα εύρος συγκέντρωσης από 10 έως 10000mg/Kg σ' ένα αργιλοπηλώδες και σε ένα αμμοπηλώδες έδαφος. Έτσι λοιπόν, αυξανόμενης της δόσης εφαρμογής, αυξανόταν η υπολειμματικότητα του alachlor. Συγκεκριμένα σε συγκέντρωση 10000mg/Kg η διάρκεια ημιζωής του βρέθηκε εξαιρετικά μεγάλη (12.6 και 13.5 χρόνια για το αργιλο-πηλώδες και το αμμο-πηλώδες, αντίστοιχα). Αν και η ημιζωή αυξανόταν αυξανόμενης της συγκέντρωσης, παρατηρήθηκε σημαντικές ποσότητες του alachlor να διασπώνται όταν βρίσκονταν σε μεγάλες συγκεντρώσεις.

Σε ένα πείραμα (Herman et al. ,1983) που έγινε για έλεγχο ζιζανίων σε γλυκοπατάτες (*Ipomoea batatas* L.) με εφαρμογή alachlor μετρήθηκαν τα υπολείμματα τόσο στη καλλιέργεια όσο και στο έδαφος. Αυτό πραγματοποιήθηκε σε δυο περιοχές της βόρειας Καρολίνας. Στη μια τοποθεσία η περιεκτικότητα των δυο δειγμάτων γλυκοπατάτας σε alachlor σε αγρό που δέχτηκε 6,7 Kg/ ha βρέθηκε 0.06 και 0.05 mg/Kg. Μεταξύ των δυο τοποθεσιών, για ίδια δόση εφαρμογής (6,7 Kg/ ha), τα επίπεδα υπολειμμάτων στο έδαφος μετά από 16 εβδομάδες, μειώθηκαν από 1,55ppm αρχικά σε 0.05ppm.

Σε μια έρευνα που έγινε σε θερμοκήπιο (Zins et al., 1991) μελετήθηκαν ταυτόχρονα η μετακίνηση του alachlor και του atrazine μέσα στο έδαφος σε σχέση με τις ρίζες της μηδικής. Το περισσότερο μέρος των ζιζανιοκτόνων παρέμεινε μέχρι το βάθος των 9cm. Από τις εδαφικές τους κατανομές διαπιστώθηκε ότι αυτά μετακινήθηκαν περισσότερο μέσα στις στήλες με ρίζες από ότι σε εκείνες χωρίς ρίζες, ενώ σχετικά με την προσρόφηση δεν υπήρξαν σημαντικές διαφορές. Εξάλλου τα μεγαλύτερα επίπεδα του alachlor και του atrazine φάνηκε να σημειώνονται στα μικρότερα βάθη.

5. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

5.1 Ζιζανιοκτόνα

Για το παραπάνω πείραμα αγρού χρησιμοποιήθηκαν τα εξής εμπορικά σκευάσματα ζιζανιοκτόνων : α) Atrazol 50 FL, υπό μορφή υγρού αιωρήματος, του οποίου η δραστική ουσία (δ.ο.) είναι το atrazine και η περιεκτικότητά του σε αυτήν είναι 50% (w/v). Η συνιστώμενη δόση του σκευάσματος είναι 350 κ.εκ./στρ. β) Lasso 48 EC, υπό μορφή υγρού γαλακτώματος, του οποίου η δραστική ουσία είναι το alachlor και η περιεκτικότητά του σε αυτήν είναι 48%(w/v). Η συνιστώμενη δόση αυτού είναι 600 κ.εκ. /στρ.

Για την παρασκευή προτύπων διαλυμάτων χρησιμοποιήθηκαν οι πρότυπες ουσίες atrazine, καθαρότητας 99,2%w/w (δωρεά της εταιρείας CIBA GEIGY) και alachlor, καθαρότητας 99,5%w/w (δωρεά της εταιρείας MONSANTO). Για καθεμία από αυτές παρασκευάστηκαν με ζύγιση δυο πυκνά πρότυπα διαλύματα (stock solution) συγκέντρωσης 1000μg/ml το κάθε ένα. Στη συνέχεια, από αυτά τα δυο πρότυπα διαλύματα και τα πρότυπα διαλύματα των ουσιών terbutylazine και trifluralin παρασκευάστηκαν με κατάλληλες αραιώσεις μικτά διαλύματα εργασίας σε συγκεντρώσεις 0.5, 1, 2, 5, 10, 20 και 40 ppm, τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για την βαθμονόμηση του χρωματογραφικού σήματος (calibration solutions).

5.2 Εφαρμογή

Το πείραμα έγινε στο αγρόκτημα του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας στην περιοχή Βελεστίνο του νομού Μαγνησίας και η εφαρμογή των ζιζανιοκτόνων έλαβε χώρα την 1/4/1998. Το κάθε πειραματικό τεμάχιο είχε έκταση 250 τ.μ. και το πειραματικό σχέδιο ήταν τυχαιοποιημένες πλήρεις ομάδες (RCB) με τρεις επαναλήψεις και 5 επεμβάσεις (atrazine, alachlor, terbutylazine, trifluralin, μάρτυρας).

Μετά την εφαρμογή των ζιζανιοκτόνων ακολούθησαν αρδεύσεις με τεχνητή βροχή, ύψους περίπου 30mm η κάθε μια στις 7 Μαΐου, στις 9 Ιουνίου, στις 2, 16,

20 και 29 Ιουλίου, στις 11, 14, 20 και 26 Αυγούστου, καθώς και στις 9 και 15 Σεπτεμβρίου.

Τα μετεωρολογικά δεδομένα σχετικά με τις βροχοπτώσεις και τις μέσες ημερήσιες θερμοκρασίες κατά την διάρκεια διεξαγωγής του πειράματος λήφθηκαν από το Εθνικό Ινστιτούτο Αγροτικών Ερευνών Βόλου και παρουσιάζονται στον Πίνακα 1.



Πίνακας 1. Μέσες τιμές θερμοκρασίας ανά δεκαήμερο και μηνιαίες βροχοπτώσεις.

ΜΗΝΑΣ	Θερμοκρασία 1ο 10/ήμερο(°C)	Θερμοκρασία 2ο 10/ήμερο(°C)	Θερμοκρασία 3ο 10/ήμερο(°C)	Βροχή (mm)
Απρίλιος	15,2	12,7	12,9	5,6
Μάιος	16,4	16,0	18,1	112,7
Ιούνιος	22,3	23,0	24,7	3,2
Ιούλιος	27,0	25,0	27,2	0,4
Αύγουστος	27,8	25,1	28,2	14,1
Σεπτέμβριος	22,4	20,5	20,0	23,1

Από αυτά προκύπτει ότι η καλλιεργητική περίοδος κατά την οποία διεξήχθη το πείραμα χαρακτηρίστηκε από χαμηλές θερμοκρασίες τους δύο τελευταίους μήνες της άνοιξης (Απρίλιο, Μάιο), ενώ τον μήνα Ιούνιο η θερμοκρασία άρχισε να ανεβαίνει. Κατά το δεύτερο δεκαήμερο του Ιουλίου η θερμοκρασία σημείωσε μικρή πτώση, αλλά στη συνέχεια και μέχρι τα τέλη Αυγούστου παρουσίασε συνεχή άνοδο. Τον Σεπτέμβριο η θερμοκρασία κυμάνθηκε σε κανονικά για την εποχή επίπεδα. Όσον αφορά τη βροχόπτωση η περίοδος κατά την οποία πραγματοποιήθηκε το πείραμα θα μπορούσε να χαρακτηριστεί σχετικά ξηρή, με μόνη εξαίρεση το μήνα Μάιο ο οποίος χαρακτηρίστηκε από έντονες βροχοπτώσεις.

Τα χαρακτηριστικά του εδαφικού τύπου του αγροτεμαχίου προσδιορίστηκαν στο Εργαστήριο Εδαφολογίας του Τμήματος Γεωπονίας (Πίνακας 2). Για τις αναλύσεις χρησιμοποιήθηκαν αεροξηραθέντα εδαφικά δείγματα που λήφθηκαν

πριν την εφαρμογή από βάθη 0-10cm και 10-20cm. Η μηχανική σύσταση του εδάφους, που υπολογίστηκε με την μέθοδο της κοκκομετρικής ανάλυσης με το υδρόμετρο Βουγιούκου, βρέθηκε αμμοαργιλοπηλώδες και μετρίως λεπτόκοκκο και για τα δυο βάθη. Η οργανική ουσία του εδάφους υπολογίστηκε με την μέθοδο “WALKLEY-BLACK”, που στηρίζεται στην οξείδωσή της με διχρωμικό κάλιο (1M) και βρέθηκε 1,5% στα 0-10cm και 1,7% στα 10-20cm. Το pH του εδάφους προσδιορίστηκε με την μέθοδο 1:1 (νερό-έδαφος) και βρέθηκε 7,9 για το βάθος 0-10cm και 7,7 για το βάθος 10-20cm. Για τον υπολογισμό της εναλλακτικής ικανότητας του εδάφους (C.E.C.) χρησιμοποιήθηκε μέθοδος που περιλαμβάνει έκπλυση του εδάφους με εκχυλιστικό διάλυμα $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 1M (pH=7) και βρέθηκε 48,88 meq/100gr εδάφους και 47,10 meq/100gr εδάφους για τα βάθη 0-10cm και 10-20cm, αντίστοιχα. Τέλος, η εδαφική υγρασία προσδιορίστηκε με ξήρανση σε κλίβανο στους 105°C για 24 ώρες και βρέθηκε περίπου 10% και για τα δυο βάθη.

Πίνακας 2. Εδαφολογική ανάλυση* περιοχής Βελεστίνου

ΒΑΘΟΣ (cm)	ΕΔΑΦΙΚΟΣ ΤΥΠΟΣ	ΑΜΜΟΣ %	ΑΡΓΙΛΟΣ %	ΙΛΥΣ %	ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΟΥΣΙΑ %	PH	C.E.C. meq/100gr εδάφους	ΕΔΑΦΙΚΗ ΥΓΡΑΣΙΑ %
0-10	SCL **	51.66	28.18	20.16	1.5	7.9	48.88	10
10-20	SCL **	51.02	29	19.98	1.7	7.7	47.10	10

* Εργαστήριο Εδαφολογίας Τμ. Γεωπονίας, Π.Θ.

** Αμμοαργιλοπηλώδες, λεπτόκοκκο έδαφος

Τα ζιζανιοκτόνα εφαρμόστηκαν με ψεκαστήρα πλάτης, ο οποίος είχε μπεκ τύπου σκούπας, ενώ μετά την εφαρμογή τους δεν ακολούθησε ενσωμάτωση στο έδαφος. Οι δόσεις εφαρμογής ήταν 175gr δ.ο./στρ. για το atrazine και 288gr δ.ο./στρ. για το alachlor. Αυτές προέκυψαν από τις συνιστώμενες δόσεις που αναγράφονταν στα εμπορικά σκευάσματα και διαλύθηκαν σε 12 lt νερό. Έτσι, οι συγκεντρώσεις των ζιζανιοκτόνων atrazine και alachlor στο έδαφος μετά την εφαρμογή υπολογίστηκαν με βάση την φαινομενική πυκνότητα ($1,33\text{gr/m}^2$) 1,31 και 2,16ppm αντίστοιχα.

5.3 Δειγματοληψία και μεταχείριση δειγμάτων

Πραγματοποιήθηκαν οι εξής επτά δειγματοληψίες: α) πριν την εφαρμογή, β) αμέσως μετά την εφαρμογή, γ) 30, δ) 60, ε) 90, στ) 120 και ζ) 150 ημέρες μετά από την εφαρμογή (Η.Μ.Ε.). Οι παραπάνω δειγματοληψίες έγιναν σε βάθος 0-10cm. Επιπλέον δείγματα λήφθηκαν από βάθος 10-20 cm κατά τις δειγματοληψίες 60 και 120 Η.Μ.Ε. Ο δειγματολήπτης που χρησιμοποιήθηκε ήταν αδιατάρακτου εδάφους με διάμετρο 6,5cm και ύψος 15cm. Ουσιαστικά κάθε εδαφικό δείγμα ήταν μικτό γιατί είχε προέλθει από τρία υποδείγματα του ίδιου πειραματικού τεμαχίου. Τα δείγματα αρχικά συλλέγονταν σε χάρτινες σακούλες και στη συνέχεια αφήνονταν απλωμένα σε συνθήκες δωματίου για 48 ώρες περίπου για αεροξήρανση. Στα αεροξηρανθέντα πλέον δείγματα γίνονταν ομογενοποίηση σε γουδί και πέρασμα από κόσκινο διαμέτρου 2mm για την απομάκρυνση χονδρόκοκκων υλών. Τελικά τα δείγματα αποθηκεύονταν στην κατάψυξη στους -20°C μέχρι την ανάλυση τους.

5.4 Μέθοδος εκχύλισης

Για τις εργαστηριακές αναλύσεις των υπολειμμάτων των ζιζανιοκτόνων στο έδαφος, που έγιναν στο Εργαστήριο Εφαρμοσμένων Βιολογικών & Χημικών Επιστημών του Γενικού Τμήματος του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας, χρησιμοποιήθηκαν: α) ο οργανικός διαλύτης οξικός αιθυλεστέρας, υψηλής καθαρότητας (τύπου Pestigrade) για την εκχύλιση και β) άνυδρο Na_2SO_4 για την δέσμευση υπολειμμάτων υγρασίας.

Η εκχύλιση των ζιζανιοκτόνων από τα εδαφικά δείγματα έγινε με οξικό αιθυλεστέρα (2 X 90ml) και περιγράφεται αναλυτικά παρακάτω. Σε κωνική φιάλη των 250ml φέρονταν 20 gr από το κάθε εδαφικό δείγμα και 90ml οξικού αιθυλεστέρα. Αφού κλείνονταν καλά, τοποθετούνταν για ανακίνηση στις 330 στροφές για 60min σε παλλινδρομικό ανακινητήρα και αφήνονταν να ηρεμήσουν περίπου 12 ώρες. Στη συνέχεια ακολουθούσε διήθηση της υπερκείμενης φάσης με φίλτρο Whatman No 1, που περιείχε μικρή ποσότητα άνυδρου Na_2SO_4 . Το διήθημα συλλέγονταν σε σφαιρική φιάλη και συμπυκνωνόταν σε περιστροφικό εξατμιστήρα σε θερμοκρασία 35°C μέχρι σημαντική μείωση του όγκου του.

Παράλληλα, ακολουθούσε δεύτερη εκχύλιση των εδαφικών δειγμάτων με 90ml οξικού αιθυλεστέρα και ανακίνηση για 60min στις ίδιες συνθήκες. Ακολουθούσε διήθηση της υπερκείμενης φάσης κάθε δείγματος από τα ίδια φίλτρα και συγκέντρωση στη φιάλη με το ήδη συμπυκνωμένο δείγμα (από την πρώτη εκχύλιση). Το συνολικό διήθημα συμπυκνωνόταν σε περιστροφικό εξατμιστήρα στις ίδιες συνθήκες μέχρι πριν το ξηρό στάδιο. Το συμπύκνωμα μεταφέρονταν με οξικό αιθυλεστέρα σε ογκομετρική φιάλη μέχρι τελικού 1ml. Ακολούθως το τελικό διάλυμα φέρονταν σε φιαλίδια χρωματογραφίας για έγχυση στον αέριο χρωματογράφο.

5.5 Χρωματογραφική ανάλυση

Τα υπολείμματα των ζιζανιοκτόνων αναλύθηκαν και προσδιορίστηκαν με αέριο χρωματογράφο (GC) τύπου Hewlett Packard 6890 και ανιχνευτή αζώτου-φωσφόρου (NPD). Ο χρωματογράφος ήταν εξοπλισμένος με τριχοειδή στήλη τύπου HP-5 (στατική φάση 5%φαινυλο-μεθυλοσιλικόνη, 0,25μm πάχος υμενίου) και διαστάσεων 30m X 0,32mm. Κατά την έγχυση ο εισαγωγέας ακολουθούσε λειτουργία Pulsed splitless και η έγχυση (2μl) γινόταν αυτόματα με μικροσύριγγα (autosampler HP-GC Injector).

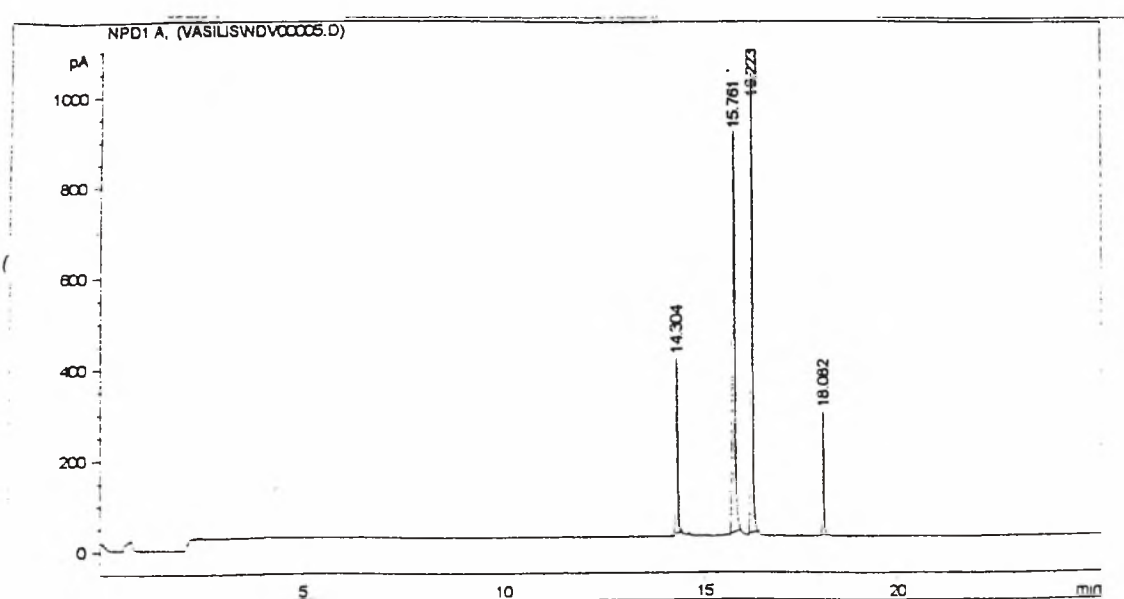
Οι χρωματογραφικές συνθήκες που εφαρμόστηκαν για τον διαχωρισμό και την ανάλυση των ζιζανιοκτόνων ήταν οι εξής :

- Θερμοκρασία εισαγωγή 270⁰ C
- Θερμοκρασιακό πρόγραμμα 60⁰ C (1min), 10⁰ C/min μέχρι 150⁰ C, 3⁰ C/min μέχρι 165⁰ C, 10⁰ C/min μέχρι 220⁰ C, 30⁰ C/min μέχρι 280⁰ C (2min)
- Θερμοκρασία ανιχνευτή 300⁰ C
- Ροή φέροντος αερίου ηλίου (He) 3ml/min
- Ροή αερίου υδρογόνου (H₂) 4,5ml/min
- Ροή αέρα 61 ml/min

5.5.1 Ποιοτική ανάλυση

Η ταυτοποίηση των ζιζανιοκτόνων έγινε με βάση τους χρόνους κατακράτησης που προέκυψαν από την ανάλυση προτύπων διαλυμάτων με τις προαναφερόμενες χρωματογραφικές συνθήκες. Η ανάλυση εδαφικών δειγμάτων από τον μάρτυρα δεν παρουσίασε στους αντίστοιχους χρόνους την ύπαρξη άλλων κορυφών που να ενοχλούν την ταυτοποίηση και τον προσδιορισμό των υπολειμμάτων των ζιζανιοκτόνων.

Ενδεικτικά παρατίθεται ένα χρωματογράφημα ενός πρότυπου διαλύματος εργασίας συγκέντρωσης 20ppm, στο οποίο οι χρόνοι κατακράτησης του atrazine και του alachlor είναι αντίστοιχα 15,7 και 18,1min (Σχήμα 3).

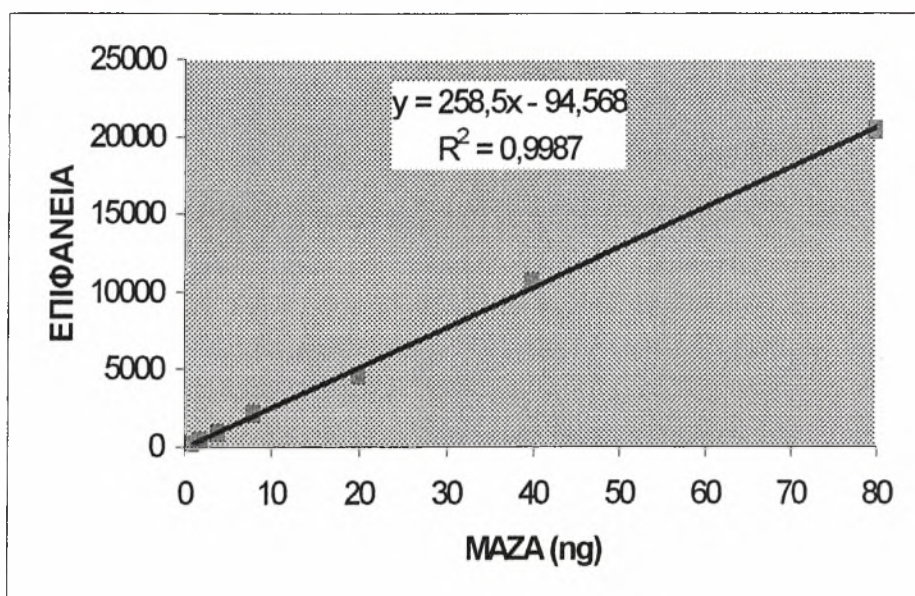


Σχήμα 3. Χρωματογραφικό σήμα από έγχυση προτύπου διαλύματος τεσσάρων ζιζανιοκτόνων συγκέντρωσεως 20ppm.

5.5.2 Ποσοτική ανάλυση

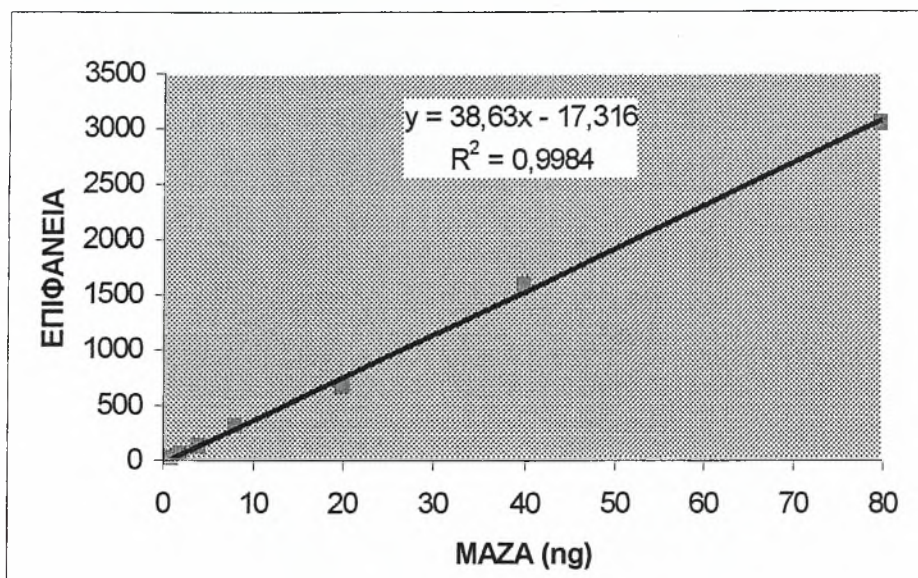
Ο ποσοτικός προσδιορισμός των ζιζανιοκτόνων πραγματοποιήθηκε εφαρμόζοντας τη μέθοδο του εξωτερικού προτύπου και χρησιμοποιώντας την καμπύλη αναφοράς. Η βαθμονόμηση της απόκρισης του αεριοχρωματογραφικού ανιχνευτή (καμπύλη αναφοράς) έγινε με χρήση προτύπων διαλυμάτων atrazine, alachlor, terbutylazine και trifluralin διαφορετικών συγκεντρώσεων (1-80ng,

Παρακάτω δίνονται οι καμπύλες αναφοράς για το atrazine και το alachlor (Σχήματα 4, 5). Από την επιφάνεια των κορυφών των ζιζανιοκτόνων στα δείγματα εδάφους, με την χρησιμοποίηση της καμπύλης αναφοράς, υπολογίζεται η ποσότητα των ζιζανιοκτόνων στην ενέσιμη ποσότητα. Στην συνέχεια η ποσότητα αυτή αναφέρεται στο αρχικό βάρος του αεροξηραθέντος εδαφικού δείγματος, ώστε να υπολογιστεί η συγκέντρωση του ζιζανιοκτόνου στο έδαφος. Η περιεκτικότητα του αεροξηραθέντος χώματος σε ζιζανιοκτόνα εκφράζεται σε mg δ.ο./kg ξηρου χώματος (ppm w/w).



Σχήμα 4. Καμπύλη αναφοράς χρωματογραφικής απόκρισης του atrazine.

Η αναφερόμενη μέθοδος εκχύλισης των ζιζανιοκτόνων atrazine και alachlor από τα εδαφικά δείγματα δοκιμάστηκε στο εργαστήριο και για την ανάλυση άλλων ζιζανιοκτόνων. Η ανάκτηση και η επαναληψιμότητα της μεθόδου για τα atrazine και alachlor βρέθηκαν να είναι ικανοποιητικές για αναλύσεις υπολειμμάτων (ανάκτηση >75% και επαναληψιμότητα 7%).



Σχήμα 5. Καμπύλη αναφοράς χρωματογραφικής απόκρισης τουalachlor.

5.5.3 Αποδόμηση

Οι συγκεντρώσεις των υπολειμμάτων των ζιζανιοκτόνων που βρέθηκαν στο έδαφος χρησιμοποιούνται για την κατασκευή των καμπυλών αποδόμησης των ζιζανιοκτόνων. Στις καμπύλες αποδόμησης παρουσιάζεται η παραμένουσα ποσότητα των ζιζανιοκτόνων στο έδαφος, εκφρασμένη με τον φυσικό λογάριθμο της συγκέντρωσης, σε σχέση με τον χρόνο μετά την εφαρμογή του ζιζανιοκτόνου. Από την κλίση κάθε ευθείας, όπως προκύπτει από την επεξεργασία γραμμικής συσχέτισης, υπολογίζεται η διάρκεια ημιζωής ($t_{1/2}$) του ζιζανιοκτόνου από τη σχέση :

$$t_{1/2} = -0,693/a \quad (1)$$

όπου $t_{1/2}$, ο χρόνος που απαιτείται για να μειωθεί στο 50% η αρχική συγκέντρωση και a , η κλίση της ευθείας.

6. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ

6.1 Αποτελέσματα

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων της συγκέντρωσης των ζιζανιοκτόνων atrazine και alachlor, όπως προέκυψαν από την ανάλυση των εδαφικών δειγμάτων για τα βάθη 0-10cm παρουσιάζονται στους Πίνακες 3 και 4 αντίστοιχα. Στον Πίνακες αυτούς παραθέτονται αναλυτικά οι μέσοι όροι των τιμών των συγκεντρώσεων (C) σε ppm w/w κάθε ζιζανιοκτόνου σε σχέση με τον χρόνο δειγματοληψίας (H.M.E.), οι τυπικές αποκλίσεις αυτών (STD), οι φυσικοί λογάριθμοι των μέσων όρων ($\ln C$) καθώς και η % συγκέντρωση του ζιζανιοκτόνου με βάση την συγκέντρωση του αμέσως μετά την εφαρμογή (0 H.M.E.).

Στα Σχήματα 6, 7 παρουσιάζονται οι καμπύλες αποδόμησης για κάθε ζιζανιοκτόνο με απεικόνιση της μεταβολής του φυσικού λογάριθμου της συγκέντρωσης σε σχέση με το χρόνο.

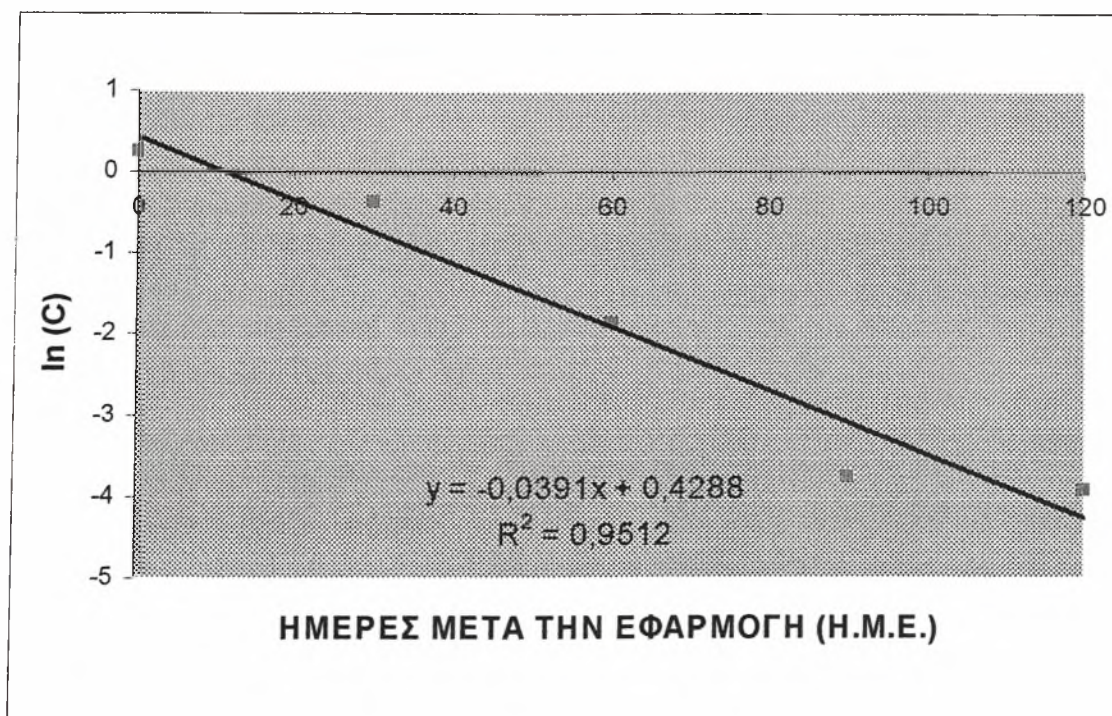
6.1.1 atrazine

α) Ημιζωή

Όπως φαίνεται από το Σχ.6, όπου αποδίδεται η καμπύλη αποδόμησης του atrazine, η κλίση της ευθείας, που προέκυψε από την ανάλυση γραμμικής συσχέτισης των φυσικών λογάριθμων των μέσων όρων των συγκεντρώσεων συναρτήσει των H.M.E., είναι ίση με 0,0391. Αντικαθιστώντας την τιμή αυτή στη σχέση (1), η διάρκεια ημιζωής του atrazine για τις συγκεκριμένες εδαφοκλιματικές συνθήκες βρέθηκε 17,7 ημέρες. Επιπλέον από το Σχ.6 φαίνεται ότι ο ρυθμός αποδόμησης του atrazine περιγράφεται από κινητική πρώτου βαθμού, καθόσον ο συντελεστής συσχέτισης της ημιλογαριθμικής εξίσωσης είναι στατιστικά σημαντικός ($R=0,975$).

β) Υπολείμματα

Από τον Πίν. 3 φαίνεται ότι αμέσως μετά την εφαρμογή το atrazine ανακτήθηκε σε ποσοστό 100%, αφού η συγκέντρωση του στις 0 Η.Μ.Ε. ($1,312 \pm 0,27$) βρέθηκε ίση με την θεωρητική συγκέντρωση όπως αυτή υπολογίστηκε με βάση τη δόση εφαρμογής, δηλαδή 1,31ppm (σελ.27). Μετά από 30 ημέρες παραμονής του στο έδαφος η συγκέντρωση του atrazine μειώθηκε σημαντικά και βρέθηκε 0,696ppm, δηλαδή σε ποσοστό διάσπασης μεγαλύτερο από 50% της αρχικής συγκέντρωσης. Στις 60 Η.Μ.Ε., το επίπεδο των υπολειμμάτων του αντιπροσώπευε το 12% της αρχικής συγκέντρωσης (0,156ppm), ενώ στις 90 Η.Μ.Ε. αντιπροσώπευε μόλις το 2% (0,027ppm). Το atrazine μέχρι τις 60 Η.Μ.Ε. αποδομήθηκε με έναν συνεχή και ταχύ σχετικά ρυθμό. Στη συνέχεια η αποδόμηση του γίνονταν με βραδύτερο ρυθμό έως τις 90 Η.Μ.Ε., ενώ μετά τις 90 Η.Μ.Ε. ολοκληρώθηκε και στις 150 Η.Μ.Ε. δεν ανιχνεύτηκαν υπολείμμάτα του στο έδαφος.



Σχήμα 6. Καμπύλη αποδόμησης του atrazine σε σχέση με τον χρόνο.

Από τις αναλύσεις των εδαφικών δειγμάτων δεν προέκυψε απομάκρυνση του atrazine από το επιφανειακό στρώμα εδάφους (0-10cm) λόγω έκπλυσης, αφού δεν βρέθηκαν ανιχνεύσιμα υπολείμματα του ζιζανιοκτόνου αυτού στο βάθος 10-20cm.

Πίνακας 3. Συγκέντρωση* (C) σε ppm w/w του atrazine για βάθος 0-10cm σε σχέση με το χρόνο δειγματοληψίας σε ημέρες μετά την εφαρμογή.

Χρόνος (H.M.E.)	Συγκέντρωση (C)	STD	ln (C)	% Συγκέντρωση
0	1,312	0,27	0,27155	100
30	0,696	0,01	-0,36241	52,7
60	0,156	0,02	-1,8579	11,9
90	0,027	0,01	-3,7297	2,1
120	0,02	0	-2,69897	1,5
150	ND**			

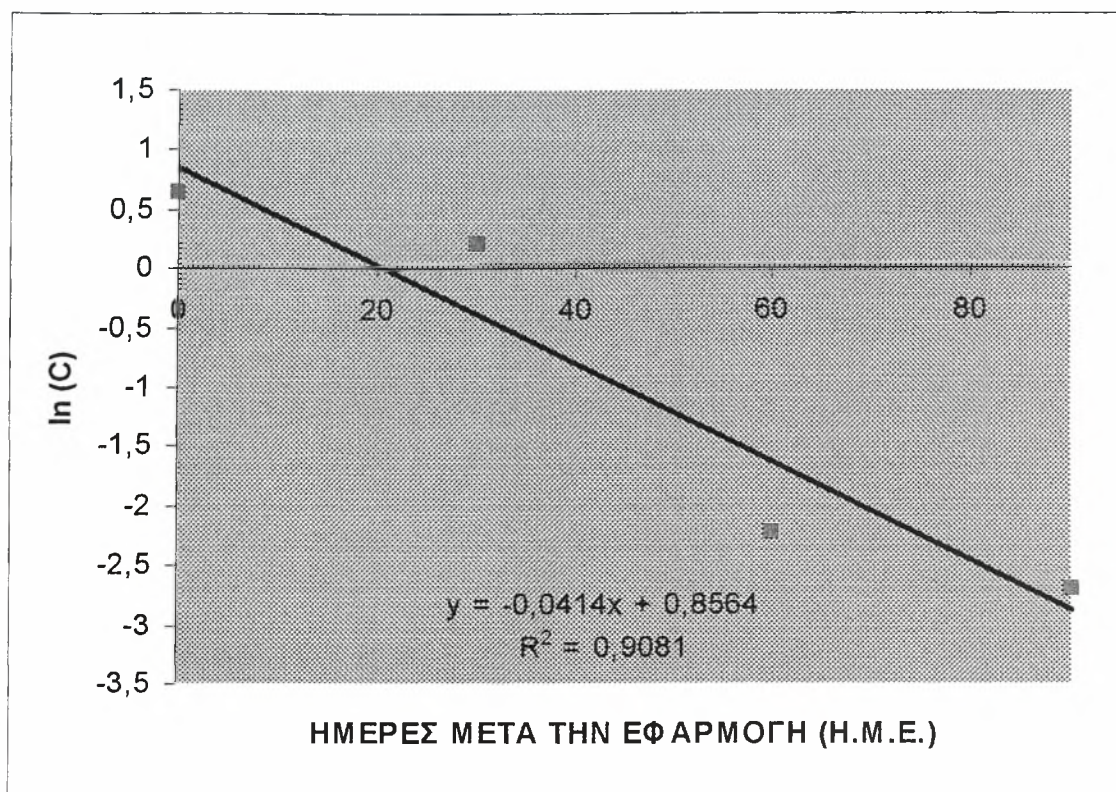
* Μέση τιμή για τρεις επαναλήψεις.

** Μη ανιχνεύσιμα υπολείμματα.

6.1.2 alachlor

α) Ημιζωή

Όπως φαίνεται από το Σχ.7, όπου αποδίδεται η καμπύλη αποδόμησης του alachlor, η κλίση της ευθείας, που προέκυψε από την ανάλυση γραμμικής συσχέτισης των φυσικών λογάριθμων των μέσων όρων των συγκεντρώσεων συναρτήσει των H.M.E., είναι ίση με 0,0414. Αντικαθιστώντας την τιμή αυτή στη σχέση (1), η διάρκεια ημιζωής του alachlor για τις συγκεκριμένες εδαφοκλιματικές συνθήκες βρέθηκε 17,7 ημέρες. Επιπλέον από το Σχ.7, όπως και στην περίπτωση του atrazine, φαίνεται ότι ο ρυθμός αποδόμησης του alachlor περιγράφεται από κινητική πρώτου βαθμού, καθόσον ο συντελεστής συσχέτισης της ημιλογαριθμικής εξίσωσης είναι στατιστικά σημαντικός ($R=0,953$).



Σχήμα 7. Καμπύλη αποδόμησης του alachlor σε σχέση με τον χρόνο.

β) Υπολείμματα

Από τον Πιν.4 φαίνεται ότι στις 0 Η.Μ.Ε. η συγκέντρωση του alachlor ήταν 1,905ppm ($\pm 0,13$), ενώ θεωρητικά και με βάση τη δόση εφαρμογής αναμενόταν 2,16ppm (σελ.27). Δηλαδή, αυτό ανακτήθηκε σε ποσοστό 88% της δόσης εφαρμογής. Μετά από 30 ημέρες παραμονής του στο έδαφος βρέθηκε ότι είχε αποδομηθεί το 65,5% της αρχικής συγκέντρωσης (1,247 ppm), ενώ στις 60 Η.Μ.Ε. τα υπολείμματα που μετρήθηκαν αντιπροσώπευαν το 6% της αρχικής συγκέντρωσης (0,11ppm). Στις 90 Η.Μ.Ε. τα υπολείμματα ήταν στο επίπεδο 0,068ppm, δηλαδή περίπου 2% της αρχικής συγκέντρωσης. Μετά τις 120 Η.Μ.Ε. δεν ανιχνεύτηκαν υπολείμματα του alachlor. Η αποδόμηση του alachlor αρχικά και μέχρι τις 60 Η.Μ.Ε. ήταν ταχεία και στη συνέχεια επιβραδύνθηκε. Μετά τις 90 Η.Μ.Ε., όπως και στην περίπτωση του atrazine, η αποδόμηση του είχε ολοκληρωθεί και στις 120 και 150 Η.Μ.Ε. τα υπολείμματα του ήταν σε μη ανιχνεύσιμα επίπεδα.

Για το βάθος 10-20cm από τις αναλύσεις των εδαφικών δειγμάτων δεν βρέθηκαν ανιχνεύσιμα υπολείμματα, επομένως ούτε το alachlor φαίνεται να μετακινήθηκε σ' αυτό το βάθος.

Πίνακας 4. Συγκέντρωση* (C) σε ppm w/w του alachlor για βάθος 0-10cm σε σχέση με το χρόνο δειγματοληψίας σε ημέρες μετά την εφαρμογή.

Χρόνος (H.M.E.)	Συγκέντρωση (C)	STD	ln (C)	% Συγκέντρωση
0	1,905	0,13	0,64448	100
30	1,274	0,04	0,22074	65,5
60	0,11	0,02	-2,20727	5,8
90	0,068	0	-2,68825	3,7
120	ND**			
150	ND**			

* Μέση τιμή για τρεις επαναλήψεις.

** Μη ανιχνεύσιμα υπολείμματα.

6.2 Συζήτηση

Από τα αποτελέσματα της συγκεκριμένης μελέτης, όπως αυτά παρουσιάστηκαν παραπάνω, και συγκριτικά για τα δυο ζιζανιοκτόνα φαίνεται ότι υπήρξαν απώλειες κατά την εφαρμογή του alachlor σε αντίθεση με το atrazine που φαίνεται να ανακτήθηκε 100%. Οι απώλειες αυτές είναι πιθανό να οφείλονται στην πτητικότητα του alachlor, η οποία εξαρτάται από τη μορφή του σκευάσματος καθώς και από την καλλιεργητική πρακτική(23). Όσον αφορά το atrazine, η υπόθεση ότι δεν υπήρχαν απώλειες λόγω πτητικότητας, φαίνεται να συμφωνεί με την βιβλιογραφία (23,24).

Σχετικά με την διάρκεια ημιζωής του atrazine, αυτή βρέθηκε 17,7 ημέρες και φαίνεται να είναι παρόμοια με εκείνη που βρέθηκε από άλλους ερευνητές (4), σε αρκετές περιπτώσεις μικρότερη (7, 17, 18), ενώ σε μια περίπτωση μεγαλύτερη (14). Αντίστοιχα, η διάρκεια ημιζωής για το alachlor στη μελέτη βρέθηκε να είναι 16,7 ημέρες και γενικότερα ήταν μικρότερη από ότι σε άλλες εργασίες (11, 21).

Όμως σημειώνεται εδώ, ότι η διάρκεια ημιζωής ως κριτήριο σύγκρισης των ρυθμών αποδόμησης είναι πιο αξιόπιστο, όταν οι συνθήκες των μελετών είναι παρόμοιες (20).

Ο ρυθμός αποδόμησης, όπως αναφέρθηκε και στην βιβλιογραφία εξαρτάται τόσο από τις εδαφοκλιματικές συνθήκες (θερμοκρασία, οργανική ουσία, pH, εδαφική υγρασία, δομή) όσο και από τις ιδιότητες του ζιζανιοκτόνου. Έτσι λοιπόν, ο ταχύτερος ρυθμός αποδόμησης για το atrazine θα μπορούσε να εξηγηθεί ως αποτέλεσμα του μικρού ποσοστού οργανικής ουσίας, λόγω μειωμένης προσρόφησης στο έδαφος (9, 14) ή της αυξημένης εδαφικής υγρασίας, που αυξάνει τον ρυθμό υδρόλυσής του (4). Ένας άλλος παράγοντας που ενδεχομένως αύξησε τον ρυθμό αποδόμησης του atrazine, μπορεί να ήταν η υψηλή θερμοκρασία λόγω της εποχής που έγινε το πείραμα (20).

Αντίστοιχα, για τον ταχύτερο ρυθμό αποδόμησης του alachlor στις συγκεκριμένες συνθήκες, αυτός θα μπορούσε να είναι αποτέλεσμα κατ' αρχήν των χημικών ιδιοτήτων του και της ουδέτερης τιμής του εδαφικού pH, γιατί η διάσπαση του alachlor αυξάνεται με αύξηση του pH (20). Κατά δευτερο λόγο μπορεί να σχετίζεται με την αυξημένη εδαφική υγρασία, η οποία ευνοεί την μικροβιακή βιομάζα που αποσυνθέτει το alachlor (16, 21).

Επιπλέον παρατηρείται ότι το alachlor στις ίδιες εδαφοκλιματικές συνθήκες διασπάται ταχύτερα από το atrazine ($t_{1/2}$ alachlor < $t_{1/2}$ atrazine), γεγονός που συμφωνεί με τις βιβλιογραφικές αναφορές (24, 25) καθώς και με την γενικότερη βιβλιογραφία, όπου οι τριαζίνες θεωρούνται πιο έμμονα ζιζανιοκτόνα από τις ανιλίδες (12).

Τέλος, ότι τα αποτελέσματα έδειξαν πως κανένα από τα δυο ζιζανιοκτόνα δεν μετακινήθηκε σε βάθος μεγαλύτερο από τα 10cm, φαίνεται να συμφωνεί με την βιβλιογραφία όπου κανένα από τα δύο δεν χαρακτηρίζεται ως εκπλυνόμενο. Πιθανή εξήγηση για αυτό εκτός των χημικών ιδιοτήτων των δυο συγκεκριμένων ζιζανιοκτόνων, μπορεί να είναι το γεγονός ότι δεν σημειώθηκαν βροχοπτώσεις αμέσως μετά την εφαρμογή, που θα βοηθούσαν στη μεταφορά τους βαθύτερα στο έδαφος (8).

7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Από τα αποτελέσματα του πειράματος, σχετικά με την υπολειμματικότητα του atrazine και του alachlor, φαίνεται ότι το πρώτο παραμένει στο έδαφος για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα από ότι το δεύτερο στις συγκεκριμένες εδαφοκλιματικές συνθήκες. Συγκεκριμένα, οι διάρκειες ημιζωής του atrazine και του alachlor βρέθηκαν να είναι 17,7 και 16,7 ημέρες, αντίστοιχα.

Σχετικά με την αποδόμηση τους, τόσο του atrazine όσο και του alachlor, βρέθηκε να γίνεται με ταχύτερο ρυθμό κατά τις πρώτες μέρες μετά την εφαρμογή, ενώ η αποδόμηση, στο συγκεκριμένο πείραμα και στις δυο περιπτώσεις των ζιζανιοκτόνων, βρέθηκε να ακολουθεί κινητική πρώτης τάξεως.

Συμπεραίνεται επιπλέον, ότι πιθανότατα υπήρχαν απώλειες κατά την εφαρμογή του alachlor, γιατί αμέσως μετά την εφαρμογή ανακτήθηκε το 88% της δόσης εφαρμογής σε σχέση με το atrazine που φαίνεται να ανακτήθηκε 100%.

Τέλος, όσον αφορά την μεταβολή των συγκεντρώσεων των δυο αυτών ζιζανιοκτόνων με το βάθος δεν βρέθηκαν υπολείμματα στο βάθος 10-20cm, άρα αυτά φαίνεται να μην μετακινήθηκαν βαθύτερα από το επιφανειακό στρώμα εδάφους 0-10cm.

8. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Ahrens W.H.,1994. Herbicide handbook. Weed Sci. Society of America (7th edition).
2. Burnside O.C. and Wicks G.A., 1980. Atrazine carryover in a reduced tillage crop production system. Weed Sci. 28:661-666.
3. Γαλανοπούλου-Σενδούκα Σ., 1995. Γενική Γεωργία-Πανεπιστημιακές Σημειώσεις.
4. Gallaher K. and Mueller T.C., 1996. Effect of crop presence on persistence of atrazine , metribuzin and clomazone in surface soil. Weed Sci. 44: 698-703.
5. Gan J., Koskinen W.C., Becker R.L. and Buhler D.D., 1995. Effect of concentration on persistence of alachlor in soil. J.Environ.Qual. 24: 1162-1169.
6. Herman N.D., Monaco T.J. and Sheets T.J., 1983. Weed control with alachlor and residues in sweet potato (*Ipomoea batatas*) and soil. Weed Sci. 31: 567-571.
7. Hiltbold A.E. and Buchanan G.A., 1977. Influence of soil pH on persistence of atrazine in the field. Weed Sci. 25:515-519.
8. Isensee A.R. and Sadeghi A.M., 1994. Effects of tillage and rainfall on atrazine residue levels in soil. Weed Sci. 42: 462-467.
9. Jenks B.M., Roeth F.W.,MartinA.R. and McCallister D.L.,1998. Influence of surface and subsurface soil properties on atrazine sorption and degradation. Weed Sci. 46: 132-138.
10. Jones R.E., Banks P.A. and Radcliffe D.E., 1990. Alachlor and metribuzin movement and dissipation in a soil profile as influenced by soil surface condition. Weed Sci. 38: 589-597.
11. Jurado-Exposito M. and Walker A., 1998. Degradation of isoproturon, propyzamide and alachlor in soil with constant and variable conditions. Weed Sci. 38: 309-318.
12. Khan S.U. and Saidak W.J., 1981. Residues of atrazine and its metabolites after prolonged usage. Weed Res. 21: 9-12.

13. Λόλας Π., 1997. Ζιζανιολογία Ζιζάνια Ζιζανιοκτόνα-Πανεπιστημιακές Σημειώσεις.
14. Pussemier L., Goux S., Vanderheyden V., Debongnie P., Tresinie and Foucart G., 1997. Rapid dissipation of atrazine in soils taken from various maize fields. *Weed Res.* 37: 171-179.
15. Shelton D.R., Sadeghi A.M., Karns J.S. and Hapeman C.J., 1995. Effect of wetting and drying of soil on sorption and biodegradation of atrazine. *Weed Sci.* 43: 298-305.
16. Sun H.L., Sheets T.J. and Corbin F.T., 1990. Transformation of alachlor by microbial communities. *Weed Sci.* 38: 416-420.
17. Swain D.J., 1981. Atrazine dissipation in irrigated sorghum cropping in southern New South Wales. *Weed Res.* 21: 13-21.
18. Vail G.D., Hickman M.V. and Schreiber M.M., 1997. Atrazine dissipation and carryover from commercial and starch-encapsulated atrazine formulations. *Weed Sci.* 45: 842-847.
19. Vasilakoglou I.B. and Eleftherohorinos I.G., 1997. Activity, absorption, mobility, efficacy and persistence of alachlor as influenced by formulation. *Weed Sci.* 45: 579-585.
20. Walker A., 1987. Herbicide persistence in soil. *Rev. Weed Sci.* 3: 1-17.
21. Walker A., Moon Y. and Welch S., 1992. Influence of temperature, soil moisture and soil characteristics on the persistence of alachlor. *Pesti.Sci.* 35: 109-116.
22. Weed D.A.J., Kanwar R.S. and Salvador R.J., 1999. A simple model of alachlor dissipation. *J. Environ. Qual.* 28: 1406-1412.
23. Whang J.M., Schomburg C.J. Glotgelty D.E. and Taylor A.W., 1993. Volatilization of fonofos, chlorpyrifos and atrazine from conventional and no-till surface soils in the field. *J. Environ. Qual.* 22: 173-180.
24. Wienhold B.J. and Gish T.J., 1994. Effect of formulation and tillage on volatilization of atrazine and alachlor. *J. Environ. Qual.* 23: 292-298.

25. Zins A.B., Wyse D.L. and Koskinen W.C., 1991. Effect of alfalfa (*Medicago sativa*) roots on movement of atrazine and alachlor through soil. Weed Sci. 39: 262-269.

